ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

ARRHENIUS-Stockholm, BECKMANN-Berlin, BERTHELOT-Paris, BREDIG-Karlsruhe, BRÜHL-Heidelberg, COHEN-Utrecht, GOLDSCHMIDT-Kristiania, GULDBERG-Kristiania, GUYE-Genf, HABER-Berlin, HANTZSCH-Leipzig, HORSTMANN-Heidelberg, LANDOLT-Berlin, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LEHMANN-Karlsruhe, MENDELEJEFF-St. Petersburg, MENSCHUTKIN-St. Petersburg, L. MEYER-Heidelberg, V. MEYER-Heidelberg, NERNST-Berlin, NILSON-Stockholm, NOYES-Pasadena, PETTERSSON-Stockholm, PFAUNDLER-Graz, RAMSAY-London, RAOULT-Grenoble, RICHARDS-Cambridge, SCHIFF-Modena, SPRING-Lüttich, STOHMANN-Leipzig, THOMSEN-Kopenhagen, THORPE-London, WAAGE-Kristiania, WALDEN-Rostock, WEGSCHEIDER-Wien

SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN UND **C. DRUCKER**

---

105. BAND, 1./2. HEFT

MIT 34 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

1923

Ausgegeben am [illegible]. Mai 1923

Printed in Germany

Inhalt.

Bücherschau.

Mayer & Müller, G. m. b. H., Leipzig

Professor Dr. Kurt Arndt
an der Technischen Hochschule, Berlin

Technische Anwendungen der physikalischen Chemie. Gz. brosch. 4.—, geb. 5.—

Grundbegriffe der physikalischen Chemie. 3. Auflage. Gz. 1.20

Grundbegriffe der höheren Mathematik für Chemiker. Gz. 1.60

Gen.
Harr.

Inhalt von Band 105.

Heft 1 und 2.

Ausgegeben am 31. Mai 1923.

Heft 3 und 4.

Ausgegeben am 8. Juli 1923.

Bücherschau.

Heft 5 und 6.

Ausgegeben am 10. August 1923.

Bücherschau.

Druckfehler-Berichtigung

Das Eingangsdatum des Artikels Fajans-Frankenburger, Seite 255 des laufenden Bandes muss lauten 13. 12. 1922.

Dritter Bericht der Deutschen Atomgewichts-Kommission[1].

In der Zeit von 1921 bis Juli 1922 veröffentlichte Abhandlungen.

(Eingegangen am 10. 4. 23.)

Die Besprechung der neuen Atomgewichtsbestimmungen, die im Jahre 1921 und in der ersten Hälfte des Jahres 1922 erschienen sind, sowie die beiden Tabellen für das Jahr 1922, die die Kommission hiermit vorlegt, erfordern nur wenige Vorbemerkungen. In ihrem vorjährigen Bericht glaubte die Kommission ihre Tätigkeit im allgemeinen auf die in der Berichtsperiode 1916—1920 erschienenen Abhandlungen beschränken zu sollen; sie liess also, mit einigen wenigen Ausnahmen, diejenigen Zahlen der internationalen Tabelle von 1916 unberührt, die seit diesem Zeitpunkte keine neue Bearbeitung erfahren hatten. Infolge dieses Verzichtes weist aber die Tabelle von 1921 einige Unstimmigkeiten auf, die nunmehr beseitigt wurden. Sie betreffen die Atomgewichte des Argons, Kryptons und des Cers. Für Argon wurde der Wert 39·9 in 39·88 geändert. Die zweite Dezimalstelle ist durch zahlreiche übereinstimmende Dichtebestimmungen mit einer so grossen Annäherung als genau anzusehen, dass die Abrundung auf eine Stelle nicht gerechtfertigt erscheint. Umgekehrt täuscht der bisher in die Tabelle aufgenommene Wert für Krypton, 82·92, der auf nur zwei Dichtebestimmungen von R. B. Moore (1908) beruht[2]), eine zu weitgehende Genauigkeit vor. Er wurde deshalb auf 82·9 abgerundet. Schliesslich dürfte der Wert für das Cer, 140·25, vorläufig besser auf 140·2 zu kürzen sein. Brauner, dessen Arbeiten für die Aufnahme der Zahl 140·25 massgebend gewesen sind, legte selbst auf die zweite Dezimale keinen entscheidenden Wert, so dass sie ohne Schaden ge-

[1]) Auszug aus dem vollständigen Bericht.
[2]) Journ. Chem. Soc. **93**, 2181 (1908).

strichen werden kann, bis eine Neubestimmung grössere Sicherheit schafft[1]).

Ferner wurden in folgenden Fällen Änderungen der bisher geltenden Atomgewichte auf Grund von Neubestimmungen vorgenommen: Beryllium: 9·02 statt 9·1; Bor: 10·82 statt 10·90; Thallium: 204·4 statt 204·0; Antimon: 121·8 statt 120·2. Die Begründung für diese Änderungen findet man im folgenden bei der Besprechung der einzelnen Elemente. Schliesslich ist die irrtümliche Zahl 4·0 für Helium in der Tabelle in 4·00 geändert worden.

Die Einteilung des Stoffes entspricht der des vorjährigen Berichtes: Der erste Teil, der zur Erläuterung der Tabelle der „Praktischen Atomgewichte“ (Tabelle 1) dient, zerfällt in die beiden Abschnitte: I. „Nach physiko-chemischen Verfahren bestimmte Atomgewichte“ und II. „Nach chemisch-gravimetrischen Verfahren bestimmte Atomgewichte“, der zweite Teil, der die „Tabelle der chemischen Elemente und Atomarten in der Reihenfolge der Ordnungszahlen“ (Tabelle 2) behandelt, unterrichtet wiederum über den gegenwärtigen Stand der Isotopenfrage.

Es sei zum Schluss darauf aufmerksam gemacht, dass zwei allgemeinere Fragen, die neuerdings Gegenstand lebhafterer, wissenschaftlicher Erörterung gewesen sind, nämlich der Reinheitsgrad des zu Atomgewichtsbestimmungen benutzten Silbers und ferner die Frage nach dem Grade der Zuverlässigkeit der nach physiko-chemischer Methode bestimmten Atomgewichte in dem ausführlichen Bericht etwas eingehender behandelt wurden.

In der Tabelle 2 sind vor allem entsprechend der schnellen Entwicklung, die die Elementuntersuchung nach den Methoden der „Kanalstrahlenanalyse“ genommen hat, eine ganze Reihe von Änderungen vorzunehmen.

Änderungen wurden durchgeführt beim

Beryllium, Aluminium, Chlor, Calcium, Zink, Selen, Zinn, Antimon, Xenon, Protaktinium.

Beryllium scheint nach den Untersuchungen von G. P. Thomson[2]) eine einheitliche Atomart zu sein. Die neue, von der Ganzzahligkeit

---

[1]) In Abeggs Handbuch, III, 1, S. 193, bemerkt Brauner, die Zahl 140·25 sei ein Maximalwert; es sei möglich, dass das wahre Atomgewicht näher an der unteren Grenze 140·20 läge. Diese Annahme rechtfertigt es, nicht auf 140·3 abzurunden, sondern vorläufig 140·2 zu notieren.

[2]) Phil. Mag. **42**, 857 (1921).

nur unwesentlich abweichende Zahl 9·02 bildet eine willkommene Bestätigung dieses Befundes.

Desgleichen besteht das Aluminium nach Aston aus einer einzigen Atomart Al_{27}[1]).

Beim Chlor ist nach dem gleichen Autor die früher mit Vorbehalt angegebene Atomart Cl_{39} zu streichen[1]).

Calcium und Zink wurden von Dempster einer eingehenden Untersuchung unterworfen[2]); Calcium enthält ausser der Atomart Ca_{40} in sehr geringer Menge Ca_{44}, was mit dem praktischen Atomgewicht des *Ca* von 40·07 in guter Übereinstimmung ist.

Zink besteht aus vier verschiedenen Isotopen mit den Atomgewichten 64, 66, 68, 70. Sehr komplexe Isotopenmischungen sind die Elemente Selen[1]) und Zinn[3]). Beim Selen wurden sechs, beim Zinn sogar mindestens sieben, wahrscheinlich acht verschiedene Atomarten festgestellt.

Die Atomgewichte der Selenisotopen sind die folgenden:

74,	76,	77,	78,	80,	82
f	*c*	*e*	*b*	*a*	*d.*

Die darunter stehenden Buchstaben bedeuten die relative Stärke der Komponenten, wobei *a* die stärkste, *f* die schwächste bedeutet.

Bei den zahlreichen Isotopen des Zinns tritt insofern eine Merkwürdigkeit auf, als zwar die Differenzen in den Atomgewichten der einzelnen Glieder genau ganzzahlig sind, die Atomgewichte selbst aber von der Ganzzahligkeit um 0·2 bis 0·3 Einheiten abzuweichen scheinen. Unter diesem Vorbehalt werden als Atomgewichte der Zinnisotopen angegeben die Werte:

116,	117,	118,	119,	120,	121?,	122,	124
c	*f*	*b*	*e*	*a*	*h*	*g*	*d.*

Die Buchstaben haben wieder dieselbe Bedeutung wie oben.

Interessant ist das Resultat der Untersuchung des Antimons[4]). Der bisherige viel zu niedrige Wert von 120·2 wird auch mittels des Massenspektrographen eindeutig als falsch erkannt; die zwei das Element Antimon zusammensetzenden Atomarten haben die Atomgewichte 121 und 123; also schon die niedrigere Komponente hat ein höheres

[1]) F. W. Aston, Nature **110**, 664 (1922).
[2]) A. J. Dempster, Phys. Rev. **20**, 631—638 (1922).
[3]) F. W. Aston, Nature **109**, 813 (1922).
[4]) F. W. Aston, Nature **110**, 732 (1922).

Atomgewicht, als früher dem Mischelement zugeschrieben wurde. Auch beim Antimon scheinen, wie im Falle des Zinns, die Einzelatomgewichte ausserhalb der Messfehler von der Ganzzahligkeit abzuweichen; die Atomgewichtsdifferenzen betragen zwei volle Einheiten.

Beim Xenon wurden zwei bisher als fraglich bezeichnete Isotopen Xe_{128} und Xe_{130} als sicher vorhanden festgestellt[1]), ausserdem zwei neue, äusserst schwache Komponenten vom Atomgewicht 124 und 126 aufgefunden[2]), so dass das Xenon zurzeit das isotopenreichste Element vorstellt.

Durch die neuen, im obigen mitgeteilten Befunde am Calcium, Selen, Zinn und Xenon wurden nun auch bei den gewöhnlichen chemischen Elementen sogenannte „isobare Atomarten" nachgewiesen. Isobare Atomarten sind solche, die bei verschiedener Ordnungszahl, also verschiedenen chemischen Eigenschaften, gleiches Atomgewicht besitzen.

Unter den radioaktiven Atomarten sind solche Isobaren seit langem bekannt. Sie kommen überall da vor, wo ein Radioelement sich durch Emission eines β-Strahles in ein Zerfallsprodukt mit einer um 1 Einheit höheren Ordnungszahl bei gleichbleibendem Atomgewicht umwandelt.

Als isobare inaktive Atomarten sind also jetzt festgestellt:

Ar_{40}	Se_{78}	Se_{80}	Se_{82}	Sn_{124}	Sn_{121} ?
Ca_{40}	Kr_{78}	Kr_{70}	Kr_{82}	Xe_{124}	Sb_{121}

Die einzige Veränderung bei den radioaktiven Atomarten besteht in der Aufnahme des neuen Protaktiniumisotops Uran Z, dessen Eigenschaften und Stellung zu den übrigen Radioelementen eindeutig aufgeklärt wurden[3]).

Die Tabelle entspricht dem Stande der Forschung am 1. Januar 1923.

---

1) F. W. Aston, Nature **109**, 813 (1922).
2) F. W. Aston, Nature **110**, 664 (1922).
3) O. Hahn, Ber. **54**, 1131 (1921); Zeitschr. f. physik. Chemie **103**, 461 (1923).

M. Bodenstein, O. Hahn,
O. Hönigschmid (Vors.), R. J. Meyer.

Tabelle 1.

Praktische Atomgewichte.

1922.

Ag	Silber	107·88	*Mo*	Molybdän	96·0
Al	Aluminium	27·1	*N*	Stickstoff	14·008
Ar	Argon	39·88	*Na*	Natrium	23·00
As	Arsen	74·96	*Nb*	Niobium	93·5
Au	Gold	197·2	*Nd*	Neodym	144·3
B	Bor	10·82	*Ne*	Neon	20·2
Ba	Barium	137·4	*Ni*	Nickel	58·68
Be	Beryllium	9·02	***O***	**Sauerstoff**	**16·000**
Bi	Wismut	209·0	*Os*	Osmium	190·9
Br	Brom	79·92	*P*	Phosphor	31·04
C	Kohlenstoff	12·00	*Pb*	Blei	207·2
Ca	Calcium	40·07	*Pd*	Palladium	106·7
Cd	Cadmium	112·4	*Pr*	Praseodym	140·9
Ce	Cerium	140·2	*Pt*	Platin	195·2
Cl	Chlor	35·46	*Ra*	Radium	226·0
Co	Kobalt	58·97	*Rb*	Rubidium	85·5
Cr	Chrom	52·0	*Rh*	Rhodium	102·9
Cs	Caesium	132·8	*Ru*	Ruthenium	101·7
Cu	Kupfer	63·57	*S*	Schwefel	32·07
Dy	Dysprosium	162·5	*Sb*	Antimon	121·8
Em	Emanation	222	*Sc*	Scandium	45·10
Er	Erbium	167·7	*Se*	Selen	79·2
Eu	Europium	152·0	*Si*	Silicium	28·3
F	Fluor	19·00	*Sm*	Samarium	150·4
Fe	Eisen	55·84	*Sn*	Zinn	118·7
Ga	Gallium	69·9	*Sr*	Strontium	87·6
Gd	Gadolinium	157·3	*Ta*	Tantal	181·5
Ge	Germanium	72·5	*Tb*	Terbium	159·2
H	Wasserstoff	1·008	*Te*	Tellur	127·5
He	Helium	4·00	*Th*	Thorium	232·1
Hg	Quecksilber	200·6	*Ti*	Titan	48·1
Ho	Holmium	163·5	*Tl*	Thallium	204·4
In	Indium	114·8	*Tu*	Thulium	169·4
Ir	Iridium	193·1	*U*	Uran	238·2
J	Jod	126·92	*V*	Vanadium	51·0
K	Kalium	39·10	*W*	Wolfram	184·0
Kr	Krypton	82·9	*X*	Xenon	130·2
La	Lanthan	139·0	*Y*	Yttrium	88·7
Li	Lithium	6·94	*Yb*	Ytterbium	173·5
Lu	Lutetium	175·0	*Zn*	Zink	65·37
Mg	Magnesium	24·32	*Zr*	Zirkonium	90·6
Mn	Mangan	54·93			

Tabelle 2. Chemische Elemente und Atomarten in der Reihenfolge der Ordnungszahlen[1]).

Ordnungszahl	Symbol	Bezeichnung des Elementes	„Praktisches Atomgewicht“	Bezeichnung der Atomart	Atomzeichen	„Einzel-Atomgewicht“, soweit bisher festgestellt
1	*H*	Wasserstoff .	1·008	Wasserstoff . . .	*H*	1·008
2	*He*	Helium . . .	4·00	Helium	*He*	4·0
3	*Li*	Lithium . . .	6·94	Lithium$_6$		6·0 *b*
				Lithium$_7$		7·0 *a*
4	*Be*	Beryllium . .	9·02	Beryllium	*Be*	9·0
5	*B*	Bor	10·82	Bor$_{10}$		10·0 *b*
				Bor$_{11}$		11·0 *a*
6	*C*	Kohlenstoff . .	12·00	Kohlenstoff	*C*	12·0
7	*N*	Stickstoff . .	14·008	Stickstoff	*N*	14·0
8	*O*	Sauerstoff . .	16·000	Sauerstoff	*O*	16·000
9	*F*	Fluor. . . .	19·00	Fluor.	*F*	19·0
10	*Ne*	Neon	20·2	Neon$_{20}$		20 *a*
				Neon$_{21}$?		21 ?
				Neon$_{22}$		22 *b*
11	*Na*	Natrium. . .	23·00	Natrium.	*Na*	23
12	*Mg*	Magnesium . .	24·32	Magnesium$_{24}$ . . .		24 *a*
				Magnesium$_{25}$ . . .		25 *b*
				Magnesium$_{26}$ . . .		26 *c*
13	*Al*	Aluminium . .	27·1	Aluminium	*Al*	27
14	*Si*	Silicium . . .	28·3	Silicium$_{28}$		28·0 *a*
				Silicium$_{29}$		29·0 *b*
				Silicium$_{30}$?		30·0?
15	*P*	Phosphor . .	31·04	Phosphor	*P*	31·0
16	*S*	Schwefel . .	32·07	Schwefel	*S*	32·0
17	*Cl*	Chlor. . . .	35·46	Chlor$_{35}$		35·0 *a*
				Chlor$_{37}$		37·0 *b*
18	*Ar*	Argon . . .	39·88	Argon$_{36}$		36·0 *b*
				Argon$_{40}$		40·0 *a*
19	*K*	*Kalium* . . .	39·10	*Kalium*$_{39}$[2])		39 *a*
				Kalium$_{41}$		41 *b*
20	*Ca*	Calcium . . .	40·07	Calcium$_{40}$		40 *a*
				Calcium$_{44}$		44 *b*
21	*Sc*	Scandium . .	45·10			
22	*Ti*	Titan. . . .	48·1			
23	*V*	Vanadium . .	51·0			
24	*Cr*	Chrom . . .	52·0			
25	*Mn*	Mangan . . .	54·93			
26	*Fe*	Eisen. . . .	55·84			
27	*Co*	Kobalt . . .	58·97			

[1]) Die Bestimmung der „Einzel-Atomgewichte“ bis zum Quecksilber geschah nach den Methoden der „Kanalstrahlen-Analyse“. Die Buchstabenindices bei den Einzelatomgewichten geben nach Aston die relative Beteiligung der betr. Atomart in dem Mischelement an (*a* = stärkste, *b* = schwächere Komponente usw.).

Die kursiv gedruckten Elemente und Atomarten sind radioaktiv; die kursiv gedruckten Atomgewichte sind auf Grund feststehender genetischer Zusammenhänge berechnet, die eingeklammerten kursiven Zahlen sind hypothetisch.

[2]) Es ist nicht entschieden, ob beide oder nur eine der beiden Atomarten des Kaliums radioaktiv sind. Dasselbe gilt für Rubidium.

Ordnungszahl	Symbol	Bezeichnung des Elementes	„Praktisches Atomgewicht“	Bezeichnung der Atomart	Atomzeichen	„Einzel-Atomgewicht“, soweit bisher festgestellt
28	*Ni*	Nickel . . .	58·68	Nickel$_{58}$		58 *a*
				Nickel$_{60}$		60 *b*
29	*Cu*	Kupfer . . .	63·57			
30	*Zn*	Zink	65·37	Zink$_{64}$		64 *a*
				Zink$_{66}$		66 *b*
				Zink$_{68}$		68 *c*
				Zink$_{70}$		70 *d*
31	*Ga*	Gallium . . .	69·9			
32	*Ge*	Germanium .	72·5			
33	*As*	Arsen . . .	74·96	Arsen	*As*	75·0
34	*Se*	Selen	79·2	Selen$_{74}$		74 *f*
				Selen$_{76}$		76 *c*
				Selen$_{77}$		77 *e*
				Selen$_{78}$		78 *b*
				Selen$_{80}$		80 *a*
				Selen$_{82}$		82 *d*
35	*Br*	Brom	79·92	Brom$_{79}$		79·0 *a*
				Brom$_{81}$		81·0 *b*
36	*Kr*	Krypton . . .	82·9	Krypton$_{78}$		78·0 *f*
				Krypton$_{80}$		80·0 *e*
				Krypton$_{82}$		82·0 *c*
				Krypton$_{83}$		83·0 *d*
				Krypton$_{84}$		84·0 *a*
				Krypton$_{86}$		86·0 *b*
37	*Rb*	*Rubidium* . .	85·5	*Rubidium*$_{85}$ [1]) . . .		85 *a*
				Rubidium$_{87}$ . . .		87 *b*
38	*Sr*	Strontium . .	87·6			
39	*Y*	Yttrium . . .	88·7			
40	*Zr*	Zirkonium . .	90·6			
41	*Nb*	Niobium . . .	93·5			
42	*Mo*	Molybdän . .	96·0			
43	—	—	—			
44	*Ru*	Ruthenium . .	101·7			
45	*Rh*	Rhodium . .	102·9			
46	*Pd*	Palladium . .	106·7			
47	*Ag*	Silber . . .	107·88			
48	*Cd*	Cadmium . .	112·4			
49	*In*	Indium . . .	114·8			
50	*Sn*	Zinn	118·7	Zinn$_{116}$		116 *c*
				Zinn$_{117}$		117 *f*
				Zinn$_{118}$		118 *b*
				Zinn$_{119}$		119 *e*
				Zinn$_{120}$		120 *a*
				Zinn$_{121}$?		121 *h*?
				Zinn$_{122}$		122 *g*
				Zinn$_{124}$		124 *d*
51	*Sb*	Antimon . . .	121·8	Antimon$_{121}$		121 *a*
				Antimon$_{123}$		123 *b*
52	*Te*	Tellur . . .	127·5			
53	*J*	Jod	126·92	Jod	*J*	127

[1]) Vgl. Anm. beim Kalium.

Ordnungszahl	Symbol	Bezeichnung des Elementes	„Praktisches Atomgewicht“	Bezeichnung der Atomart	Atomzeichen	„Einzel-Atomgewicht“, soweit bisher festgestellt
54	*X*	Xenon . . .	130·2	$Xenon_{124}$		124
				$Xenon_{126}$		126
				$Xenon_{128}$		128
				$Xenon_{129}$		129 *a*
				$Xenon_{130}$		130
				$Xenon_{131}$		131 *c*
				$Xenon_{132}$		132 *b*
				$Xenon_{134}$		134 *d*
				$Xenon_{136}$		136 *e*
55	*Cs*	Cäsium . . .	132·8	Cäsium	*Cs*	133
56	*Ba*	Barium . . .	137·4			
57	*La*	Lanthan . . .	139·0			
58	*Ce*	Cer	140·2			
59	*Pr*	Praseodym . .	140·9			
60	*Nd*	Neodym . . .	144·3			
61	—	—	—			
62	*Sm*	Samarium . .	150·4			
63	*Eu*	Europium . .	152·0			
64	*Gd*	Gadolinium . .	157·3			
65	*Tb*	Terbium . . .	159·2			
66	*Dy*	Dysprosium .	162·5			
67	*Ho*	Holmium . .	163·5			
68	*Er*	Erbium . . .	167·7			
69	*Tu*	Thulium . .	169·4			
70	*Yb*	Ytterbium . .	173·5			
71	*Lu*	Lutetium . .	175·0			
72	*Hf*	Hafnium[1] . .	—			
73	*Ta*	Tantal . . .	181·5			
74	*W*	Wolfram . .	184·0			
75	—	—	—			
76	*Os*	Osmium . . .	190·9			
77	*Ir*	Iridium . . .	193·1			
78	*Pt*	Platin . . .	195·2			
79	*Au*	Gold	197·2			
80	*Hg*	Quecksilber . .	200·6	$Quecksilber_{197-200}$.		197—200 (noch nicht aufgelöst)
				$Quecksilber_{202}$ . . .		202
				$Quecksilber_{204}$ . . .		204
81	*Tl*	Thallium . .	204·4			
				Aktinium C″ . . .	*Ac″*	*(206)*
				Thorium C″ . . .	*ThC″*	*208*
				Radium C″ . . .	*RaC″*	*210*
82	*Pb*	Blei	207·2			
				Radium *G* (Uranblei)	*RaG*	206
				Aktinium D . . .		*(206)*
				Thorium *D* (Thorblei)	*ThD*	208
				Radium D	*RaD*	*210*
				Aktinium B . . .	*AcB*	*(210)*
				Thorium B . . .	*ThB*	*212*
				Radium B	*RaB*	*214*

[1]) Bei der Korrektur eingefügt.

Ordnungszahl	Symbol	Bezeichnung des Elementes	„Praktisches Atomgewicht“	Bezeichnung der Atomart	Atomzeichen	„Einzel-Atomgewicht“, soweit bisher festgestellt
83	*Bi*	Wismut . . .	209·0			
				Radium E . . .	*RaE*	*210*
				Aktinium C . . .	*AcC*	(*210*)
				Thorium C . . .	*ThC*	*212*
				Radium C	*RaC*	*214*
84	*Po*	*Polonium* . .				
				Polonium (*Radium F*) . .	*Po*(*RaF*)	*210*
				Aktinium C' . . .	*AcC'*	(*210*)
				Thorium C' . . .	*ThC'*	*212*
				Radium C' . . .	*RaC'*	*214*
				Aktinium A . . .	*AcA*	(*214*)
				Thorium A . . .	*ThA*	*216*
				Radium A	*RaA*	*218*
85	—	—	—			
86	*Em*	*Emanation* .	222			
				Aktinium - Emanation	*AcEm*	(*218*)
				Thorium - Emanation	*ThEm*	*220*
				Radium-Emanation	*RaEm*	*222* [1])
87	—	—	—			
88	*Ra*	*Radium* . . .	226·0			
				Aktinium X . . .	*AcX*	(*222*)
				Thorium X . . .	*ThX*	*224*
				Radium	*Ra*	226·0
				Mesothorium 1 . .	$MsTh_1$	*228*
89	*Ac*	*Aktinium* . .				
				Aktinium	*Ac*	(*226*)
				Mesothorium 2 . .	$MsTh_2$	*228*
90	*Th*	*Thorium* . .	232·1			
				Radioaktinium . .	*RaAc*	(*226*)
				Radiothorium . . .	*RaTh*	*228*
				Ionium	*Io*	*230* [2])
				Uran Y	*UY*	(*230*)
				Uran X_1	UX_1	*234*
91	*Pa*	*Protaktinium* .	238·2			
				Protaktinium . . .	*Pa*	(*230*)
				Uran X_2	UX_2	*234*
				Uran Z	*UZ*	*234*
92	*U*	*Uran* . . .				
				Uran II	*UII*	*234*
				Uran I	*UI*	*238*

[1]) Der Wert wurde durch direkte Dichte-Bestimmung innerhalb der Versuchsfehler bestätigt.

[2]) Der Wert wurde durch experimentelle Atomgewichts-Bestimmung eines Ionium-Thorium-Gemisches gestützt.

Kryoskopische Untersuchungen einiger Lösungen in Brom.

Von

Wladimir Finkelstein.

(Aus dem Russischen übersetzt von Ernst Fischer, Leipzig.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 2. 23.)

Brom als Lösungsmittel wurde zuerst untersucht von P. Walden[1]) im Jahre 1900. Er fand, dass KBr, $(CH_3)_4NJ$, CBr_3CO_2H damit nichtleitende Lösungen geben. Von W. Plotnikow[2]) wurden die leitenden Lösungen einer ganzen Reihe von Substanzen in Brom untersucht: 1. $AlBr_7CS_2$; 2. $AlBr_5C_2H_5BrCS_2$; 3. $SbBr_3$; 4. PBr_5; 5. J; 6. JCl_3. Von A. Iwanow, der im Physikalisch-Chemischen Laboratorium des Kiewer Polytechnischen Institutes arbeitete und seine Arbeit der Kiewer Physikalisch-Chemischen Gesellschaft am 3. 6. 1919 vorlegte, wurde festgestellt und untersucht die Leitfähigkeit von Acetamidlösungen in Brom, wobei er durch Umkristallisieren des Acetamides aus Brom zeigte, dass dasselbe unter den Arbeitsbedingungen keine Veränderung durch Bromierung erleidet. Beckmann[3]) untersuchte nach der ebullioskopischen Methode die Lösungen von $AlBr_3$, CBr_4, $C_6H_4BrCO_2H$, $SnBr_4$, $SbBr_3$, $AsBr_3$ und nach der kryoskopischen[4]) Methode diejenigen von $AlBr_3$, CBr_4, S_2Br_2 und S_2Cl_2 in Brom.

Auf Initiative von W. Plotnikow begann ich mittels kryosko-

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 220 (1900).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 220 (1904); **84**, 365 (1913); Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **45**, 193 (1913); **47**, 723 (1915).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 861 (1903).

[4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **51**, 96 (1906).

pischer Methode die Untersuchung der Lösungen von PBr_5 und $SbBr_3$ in Brom; im Anschluss daran wurden die übrigen Untersuchungen gemacht.

Materialien und Methode der Untersuchung.

1. Brom (Kahlbaum und Merk) wurde mit P_2O_5 getrocknet und über BaO und $CaBr_2$ fraktioniert.

2. PBr_5, Präparat von Kahlbaum, beste Marke.

3. $SbPr_3$, nach der Methode von W. Plotnikow[1]) dargestellt.

4. $AsBr_3$, Präparat von Kahlbaum, beste Marke.

5. $AlBr_3$, dargestellt nach der Methode von Gustavsohn, beschrieben in den Arbeiten von W. Isbekow und W. Plotnikow[2]).

Br, PBr_5, $SbBr_3$, $AsBr_3$ und $AlBr_3$ wurden in zugeschmolzenen Gläsern aufbewahrt.

6. CCl_4, Präparat von Merk „zur Analyse", wurde über P_2O_5 getrocknet.

7. CH_3CONH_2 und CBr_3CO_2H, Präparate von Kahlbaum, beste Marken, wurden in dunklen Gefässen im Exsikkator über P_2O_5 getrocknet und durch den Schmelzpunkt kontrolliert.

Die Untersuchungen wurden nach der Methode von Beckmann[3]) mit einem elektromagnetischen Rührer ausgeführt. Der Apparat wurde etwas verändert zum Ersatz der gewöhnlichen eingeriebenen Stopfen. Das Beckmann-Thermometer, eingeteilt bis 0·01°, wurde mittels eines Streifens Asbestpapier in der Öffnung der Glasröhre befestigt (siehe Fig. 1).

Jede Beobachtung wurde nicht weniger als zweimal gemacht, wobei die zweite unter ständigem Rühren erfolgte, wenn bei der ersten Unterkühlung stattgefunden hatte. Der Gefrierpunkt des Broms wurde bei jeder neuen Portion desselben kontrolliert. Wegen der schwierigen Einführung von PBr_5, $AsBr_3$ und $AlBr_3$ wurden dieselben in dünnwandige Ampullen von Deckglasstärke gefüllt, das erste gepulvert, die beiden anderen in geschmolzenem Zustande (Fig. 2). Die Substanz in der Ampulle wurde mit einem Pfropfen Glaswatte (*a*) bedeckt, damit sie beim Einführen in den Apparat

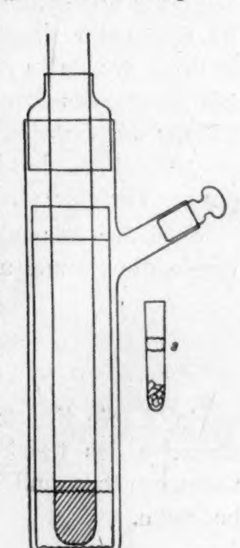


Fig. 1 und 2.

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 220 (1904).
2) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **43**, 18 (1911).
3) Zeitschr. f. physik. Chemie **21**, 239 (1896).

nicht verschüttet wurde. Die Ampulle mit der Watte und dem Probiergläschen mit eingeschliffenem Stopfen, in dem diese Ampulle mit der Substanz durch den seitlichen Tubus des Apparates bei gehobenem Thermometer eingeführt wurde, wägte man zu Beginn ohne eingeführte Substanz. Später wurde die gefüllte Ampulle durch die Kugel des Thermometers zerdrückt, wodurch die Substanz in Lösung ging. In teilweiser Analogie wurde die Arbeit mit dem fein kristallierten $SbBr_3$ durchgeführt. Zu einem Teil der Untersuchungen mit $SbBr_3$ wurde Substanz benutzt, die zu einzelnen Stücken zusammengeschmolzen war, die Stücke wurden aus dem Wägeprobierglas direkt einzeln eingeführt. CH_3CONH_2 und CBr_3CO_2H wurden unmittelbar aus dem Wägeprobierglas bei abgenommenen Thermometer eingeführt, wobei darauf geachtet wurde, dass an den Wänden des Gefässes nichts hängen blieb. CCl_4 wurde sorgfältig aus einer Pipette zugeführt, deren Ende bei der Wägung durch eine Kappe aus Kautschuk verschlossen war[1]).

Alle Apparate, Ampullen u. dgl. wurden sorgfältig ausgedämpft, mit Chromsäuremischung, destilliertem Wasser, Alkohol und Äther ausgespült, bei 150° getrocknet, mit heisser Luft ausgeblasen, von neuem bei 150° getrocknet und schliesslich im Exsikkator abgekühlt. Alle Ampullen und Apparate wurden in Exsikkatoren aufbewahrt. Der sorgfältig abgespülte Rührer wurde vor dem Versuch ausgeglüht und im Exsikkator abgekühlt. Die Untersuchung der leitenden Lösungen in Brom wurde in Serien zu je einigen Versuchsreihen vorgenommen. Die Menge des Broms war für alle Serien dieselbe, ausreichend zur Lösung der Substanz, wobei der Prozentgehalt an gelöster Substanz so gewählt wurde, dass ein Teil der Resultate jeder Serie die Resultate einiger Versuche der anderen Serie kontrollierte.

Bei der Ausrechnung der Konstanten und des Molekulargewichts wurde die Formel angewandt:

$$M = \frac{K \cdot g \cdot 100}{G \cdot \Delta},$$

worin K die Konstante, M das Molekulargewicht der gelösten Substanz, g das Gewicht der gelösten Substanz, G das Gewicht des Lösungsmittels und Δ die Erniedrigung des Gefrierpunktes in Grad bedeuten.

---

[1]) Ostwald-Luther, Phys.-chem. Messungen, S. 274, 1910.

Untersuchungen nichtleitender Lösungen in Brom.

Bestimmung der kryoskopischen Konstante für Brom.

Die Konstante für Brom war von Beckmann[1]) nach der van't Hoffschen Formel

$$K = \frac{0.02 \cdot T^2}{w}$$

zu 96·93 ausgerechnet und durch die Untersuchung von CBr_4 in Brom empirisch zu 97·1 bestimmt worden. Bevor ich noch mit der angegebenen Arbeit Beckmanns bekannt wurde, hatte ich die Ausrechnung nach derselben Formel durchgeführt und auch wie Beckmann die Schmelzwärme $w = 16{\cdot}185$ (nach Regnault) und den Schmelzpunkt des Broms zu $t = -7{\cdot}32^\circ$ oder in absoluter Skala zu 265·68° angenommen:

$$K = \frac{0.0198\,(265.68)^2}{16.185} = 86.35.$$

Der zufällige arithmetische Fehler in der Arbeit Beckmanns nötigte mich, die empirische Konstante zu kontrollieren.

1. CCl_4 in Brom.

Tabelle 1.

$M_{CCl_4} = 153{\cdot}84$.

Nr.	Brom in Gramm	CCl_4 in Gramm	CCl_4 in 100 g Br	Depression Δ°	K	Mittlerer Wert von K
1	26·60	0·6731	2·5305	1·371	83·23	83·12
2	27·62	0·6396	2·3157	1·251	83·02	

2. $AsBr_3$ in Brom.

W. Plotnikow[2]) zeigte, dass die Lösungen von $AsBr_3$ in Brom den elektrischen Strom nicht leiten. Die Untersuchung erfolgte nach der ebullioskopischen Methode Beckmanns[3]), wobei gefunden wurde, dass $AsBr_3$, in Brom gelöst, nicht polymerisiert ist.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **51**, 96 (1906).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 235 (1904).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 861 (1903).

Tabelle 2.
$M_{AsBr_3} = 314{\cdot}88$.

Nr.	Brom in Gramm	$AsBr_3$ in Gramm	$AsBr_3$ in 100 g Br	Depression Δ^0	K	Mittlerer Wert von K
1	25·64	0·1522	0·5936	0·157	83·28	
2	21·25	0·1160	0·5459	0·142	81·91	83·03
3	24·40	0·6868	2·8148	0·750	83·90	

Die aus den oben mitgeteilten Untersuchungen von CCl_4 und $AsBr_3$ in Brom folgende mittlere Konstante $K = 83{\cdot}07$ wurde den weiteren Berechnungen zugrunde gelegt.

Da die von Beckmann bei den Lösungen von Schwefel in Brom für S_2Br_2 unter Benutzung der von ihm gefundenen Konstante $K = 97{\cdot}1$ erhaltenen Molekulargewichte in drei Fällen um 10%, im vierten Fall aber um 19% von dem theoretischen Werte $M_{S_2Br_2} = 224$ abwichen, so führte ich die Rechnung durch, indem ich die Resultate der Beckmannschen Untersuchung zwar benutzte, aber $K = 83{\cdot}07$ einsetzte. Wie aus Tabelle 3 ersichtlich ist, sind in drei von vier Fällen die so nochmals berechneten Resultate dem theoretischem Werte bedeutend näher als die Grössen nach Beckmanns Berechnung. Die Spalten 1 bis 5 sind aus der Beckmannschen Arbeit[1]) genommen, die 6. und 7. Spalte ist von mir ausgerechnet.

Tabelle 3.
$M_{S_2Br_2} = 224$.

Nr.	Brom in Gramm	S in Gramm	S in 100 g Br	Depression Δ^0	$M_{S_2Br_2}$ für $K = 97{\cdot}1$	$M_{S_2Br_2}$ für $K = 83{\cdot}07$	Abweichung von $M = 224$ f. 5 in %	Abweichung von $M = 224$ f. 6 in %
	1	2	3	4	5	6	7	
1	40·76	0·1394	0·34	0·630	200·5	171·5	10·5	23·4
2	40·76	0·3741	0·92	1·552	246·2	210·6	10·0	6·0
3	46·73	0·1634	0·35	0·528	250·8	214·6	12·0	4·2
4	46·73	0·4886	1·05	1·584	263·2	220·1	19·3	1·8

Bei der gleichen Nachrechnung der Resultate für $AlBr_3$ in Brom[2]) erhält man ein von dem theoretischen Werte $M_{Al_2Br_6} = 533{\cdot}96$ erheblich abweichendes Molekulargewicht. Deshalb wiederholte ich diese Untersuchung.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **51**, 98 (1906).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **41**, 98 (1906).

Zum Unterschiede von Beckmann, der metallisches Aluminium in Brom löste, löste ich $AlBr_3$, nach der Methode von Gustavsohn bereitet, dessen Reinheit schneller kontrolliert werden kann, als die des Aluminiums. Die Resultate der Untersuchung sind verzeichnet in Tabelle 4.

Tabelle 4.
$K = 83.07$.

Nr.	Br in Gramm	$AlBr_3$ in Gramm	$AlBr_3$ in 100 g Br	Depression Δ^0	M gef.	Mittlerer Wert für M	$M_{Al_2Br_6}$ (theoretisch)
1	21·51	0·0890	0·4138	0·063	544·6		
2	21·51	0·1686	0·7838	0·122	533·7	528·3	533·96
3	21·51	0·4706	2·1878	0·358	507·7		

$AlBr_3$ polymerisiert sich also beim Lösen in Brom zu Al_2Br_6. Ein analoges Resultat, die Polymerisation zu verdoppelten Molekülen, wurde für Tribromessigsäure gefunden, deren Lösungen in Brom P. Walden[1]) als nichtleitende erkannt hatte.

Tabelle 5.
$K = 83.07$.

Nr.	Br in Gramm	CBr_3CO_2H in Gramm	CBr_3CO_2H in 100 g Br	Depression Δ^0	M gef.	Mittlerer Wert für M	$M_{(CBr_3CO_2H)_2}$ (theoretisch)
1	22·58	0·0854	0·3782	0·052	604·2		
2	23·80	0·0308	0·1294	0·018	597·23	577·6	593·76
3	22·06	0·2808	1·2727	0·199	531·35		

Untersuchung leitender Lösungen in Brom.

1. PBr_5 in Brom.

Die Lösungen von PBr_5 in Brom wurden von W. Plotnikow[2]) mit der Leitfähigkeitsmethode untersucht, wobei auf die Wahrscheinlichkeit einer Solvatation gemäss dem Typus $PBr_5 . nBr$ hingewiesen worden war. Das Maximum der Molekularleitfähigkeit entspricht $n = 20$ bei etwa 21% PBr_5 (Tabelle 6).

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 220 (1900).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 230 (1904).

Tabelle 6.

$M_{PBr_5} = 430{\cdot}1. \quad K = 83{\cdot}07.$

Nr.	Br in Gramm	PBr_5 in Gramm	PBr_5 in %	Depression Δ°	M gefunden	N_1 = gefundene Gramm/Mole PBr_5 auf 100 g Br	N_2 = berechnete (aus Depress.) Gramm/Mole PBr_5 auf 100 g Br	i	Scheinbarer Faktor der Assoziation $\frac{1}{i}$	Spezifische Leitfähigkeit in reziprok. Ohm (nach Plotnikow). In Klammern entsprechender Prozentgehalt von PBr_5
1	25·37	0·1186	0·47	0·100	388	0·0011	0·0012	1·11	0·90	
2	25·15	0·2500	0·98	0·150	550	0·0023	0·0018	0·78	1·28	
3	22·67	0·3275	1·42	0·217	553	0·0034	0·0026	0·78	1·28	
4	25·15	0·4438	1·73	0·263	557	0·0041	0·0032	0·77	1·30	
5	24·38	0·4555	1·83	0·273	568	0·0044	0·0033	0·76	1·32	
6	22·67	0·5781	2·49	0·335	632	0·0059	0·0040	0·68	1·47	
7	25·15	0·6818	2·64	0·352	640	0·0063	0·0042	0·67	1·49	
8	25·96	0·7602	2·85	0·366	665	0·0068	0·0014	0·65	1·55	
9	24·38	0·7977	3·17	0·370	734	0·0076	0·0045	0·59	1·71	$87 \cdot 10^{-8}$ (3·31%)
10	25·15	0·9081	3·49	0·387	775	0·0084	0·0047	0·56	1·81	$91 \cdot 10^{-8}$ (3·4%)
11	22·00	0·8572	3·75	0·391	828	0·0090	0·0047	0·52	1·92	$\sim 99 \cdot 10^{-8}$ (4·26%)
12	22·00	1·1942	5·15	0·452	994	0·0126	0·0054	0·43	2·31	$\sim 119 \cdot 10^{-8}$ (5·48%)
13	22·00	1·6076	6·81	0·561	1081	0·0170	0·0068	0·40	2·52	} verändert sich stark beim Schütteln
14	22·00	2·0337	8·46	0·649	1183	0·0215	0·0078	0·36	2·76	
15	22·00	2·5065	10·23	0·723	1309	0·0265	0·0087	0·33	3·04	0·0257 (13·8%)

Das scheinbare Molekulargewicht, aus der Depression berechnet, übersteigt, trotz der elektrolytischen Dissoziation die der Formel PBr_5 entsprechende Grösse $M = 430{\cdot}1$ (siehe Fig. 3).

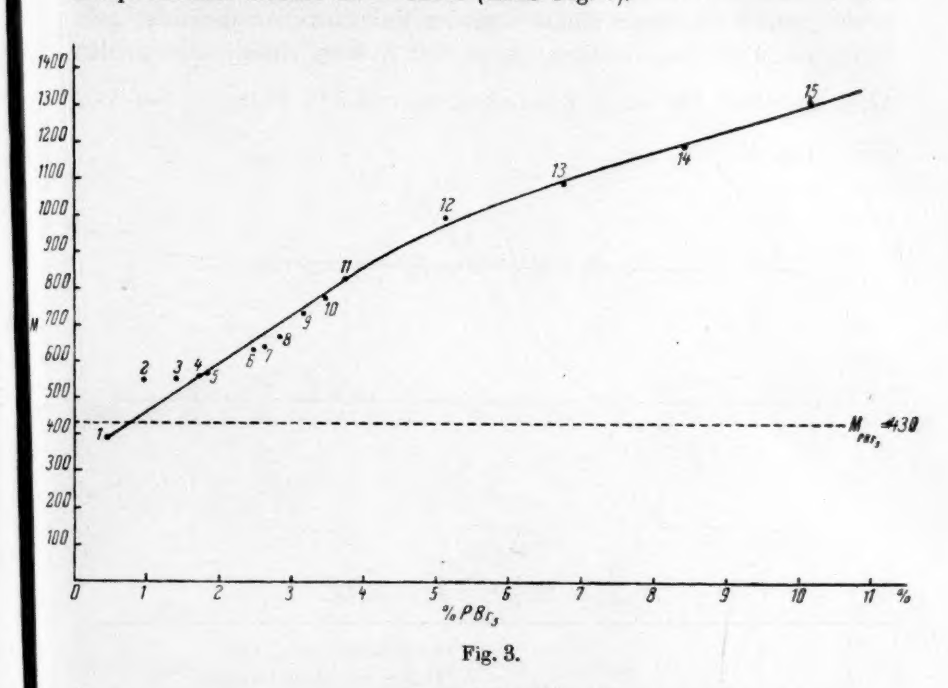


Fig. 3.

2. $SbBr_3$ in Brom.

Von W. Plotnikow[1]) wurde die Leitfähigkeit von Lösungen in den Konzentrationsgrenzen 4·7 bis 47·7 % untersucht. Solch bedeutende Konzentrationen waren nach der kryoskopischen Methode nicht untersucht, denn erstens weichen die auf Grund der beobachteten Depression nach der auf dem Gesetze von van't Hoff fussenden Formel berechneten Molekulargewichte von der Wirklichkeit um so mehr ab, je höher die Konzentration ist, und zweitens wird die Beobachtung bei bedeutenden Konzentrationen, z. B. im Falle der Lösungen von $SbBr_3$ wie auch von PBr_5 in Anbetracht der starken Erhöhung der Viskosität der Lösung sehr schwierig und erfordert die grössten Anstrengungen und vielfache Wiederholungen einer und derselben Bestimmung.

Das Molekulargewicht von $SbBr_3$ bleibt auf Grund kryoskopischer Untersuchung von 1·15 bis 19·0 % dem theoretischen nahe, trotzdem

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 48, 228 (1904).

sich die Leitfähigkeit erhöht. Nur bei den bedeutenden Konzentrationen 15 bis 19 % fängt die Polymerisation an, sich deutlich zu zeigen. Die Kurve, welche die Abhängigkeit des aus den Versuchen gefundenen Molekulargewichtes von der Konzentration darstellt, geht durch ein Minimum, richtiger: zeigt den Anfang eines aufsteigenden Astes ungefähr bei einer Konzentration von 5 % $SbBr_3 \cdot \frac{1}{i} = 1{\cdot}00$ (siehe Fig. 4).

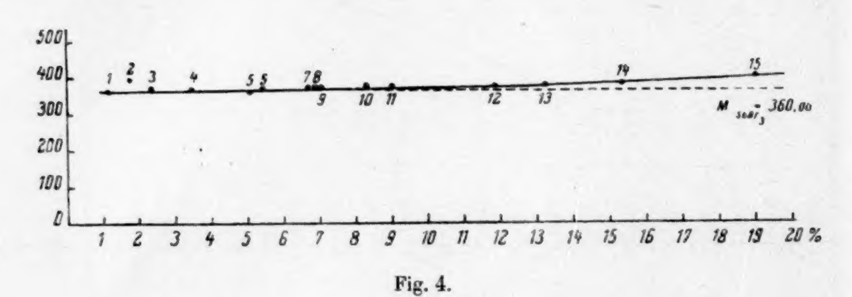


Fig. 4.

Tabelle 7.

$M_{SbBr_3} = 360{\cdot}08. \quad K = 83{\cdot}07.$

Nr.	Br in g	$SbBr_3$ in g	$SbBr_3$ %	Depression Δ^0	M gef.	i	Scheinbarer Faktor der Assoziation $\frac{1}{i}$	Spez. Leitfähigkeit nach Plotnikow in reziproken Ohm	Entsprechender Prozentgehalt $SbBr_3$
1	20·91	0·2440	1·15	0·266	364	0·99	1·01		
2	23·14	0·4109	1·75	0·372	397	0·91	1·10		
3	24·34	0·5788	2·32	0·530	373	0·97	1·04		
4	23·14	0·8334	3·48	0·812	368	0·98	1·03	kaum bemerkbar	4·7 %
5	19·83	1·0854	5·08	1·264	360	1·00	1·00		
6	23·14	1·2931	5·42	1·272	365	0·99	1·01		
7	24·32	1·7513	6·72	1·622	369	0·98	1·03		
8	23·14	1·7150	6·90	1·676	367	0·98	1·02		
9	19·83	1·4927	7·00	1·713	365	0·99	1·02		
10	23·14	2·0992	8·32	2·038	370	0·98	1·03	$0{\cdot}14 \cdot 10^{-6}$	7·1 %
11	24·32	2·4198	9·05	2·232	368	0·98	1·03		
12	20·91	2·8110	11·85	3·025	369	0·98	1·03	$0{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$	13·2 %
13	24·32	3·7148	13·25	3·430	370	0·98	1·03		
14	20·91	3·7922	15·35	3·977	379	0·95	1·05	$1 \cdot 10^{-6}$ $1{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$ $2{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$ $3{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$	15·5 % 17·2 % 18·0 % 18·9 %
15	20·91	4·9032	19·00	4·894	398	0·91	1·11	$3{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$	19·3 %

3. Acetamid (CH_3CONH_2) in Brom.

Die Untersuchung wurde ausgeführt in den Grenzen von 0·5 bis 6% Gehalt an Acetamid. Die Kurve der Abhängigkeit des gefundenen Molekulargewichtes von der Konzentration zeigt ein Maximum bei ungefähr 2% (siehe Fig. 5).

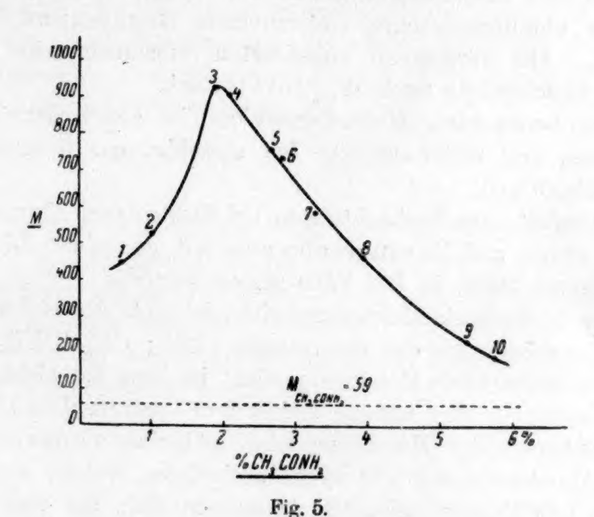


Fig. 5.

Tabelle 8.

$M_{CH_3CONH_2} = 59. \quad K = 83{\cdot}07.$

Nr.	Br in g	CH_3CONH_2 in g	CH_3CONH_2 %	Depression Δ^0	M gef.	Zahl der Mole Acetamid in 100 g Br		i	Scheinbarer Faktor der Assoziation $\frac{1}{i}$
						N_1 gelöst	N_2 berechnet aus d. Depression		
1	22·48	0·1325	0·59	0·110	445	0·0100	0·0013	0·13	7·55
2	23·13	0·2354	1·01	0·129	521	0·0172	0·0016	0·11	8·95
3	22·48	0·4300	1·88	0·172	924	0·0324	0·0021	0·06	15·66
4	22·50	0·4658	2·08	0·190	905	0·0352	0·0023	0·065	15·35
5	22·48	0·6184	2·68	0·303	754	0·0466	0·0036	0·08	12·79
6	22·50	0·6562	2·83	0·331	732	0·0495	0·0040	0·08	12·40
7	23·13	0·7838	3·28	0·474	594	0·0576	0·0057	0·10	10·06
8	28·80	1·1830	3·95	0·740	461	0·0696	0·0089	0·13	7·83
9	28·80	1·6416	5·39	2·059	230	0·0968	0·0247	0·26	3·88
10	23·13	1·4157	5·77	2·628	193	0·1038	0·0316	0·31	3·28

Schlussfolgerungen.

Die Betrachtung der Resultate der Untersuchung nichtleitender Lösungen führt zu folgendem Schlusse. Es gibt zwei Arten von Beobachtungsresultaten:

1. Das bei verschiedenen Konzentrationen beobachtete Molekulargewicht ist dem theoretischen gleich: für CCl_4, $AsBr_3$, S_2Br_2 und auf Grund der ebullioskopischen Untersuchung Beckmanns für $SnBr_4$ und $AsBr_3$. Alle vorstehend angeführten Substanzen sind in Brom gelöst, Nichtelektrolyte nach W. Plotnikow[1]).

2. Das beobachtete Molekulargewicht ist gleich dem doppelten theoretischen und bleibt dasselbe bei verschiedenen Konzentrationen ($AlBr_3$; CBr_3CO_2H).

Die Resultate der Beobachtungen bei Elektrolyten können, ähnlich wie es Walden und Zentnerschwer[2]) mit denen der Lösungen in Schwefeldioxyd taten, in drei Fälle zerlegt werden:

a) Das beobachtete Molekulargewicht ist trotz der elektrolytischen Dissoziation grösser als das theoretische (PBr_5; CH_3CONH_2).

b) Das beobachtete Molekulargewicht ist trotz der elektrolytischen Dissoziation gleich oder nahezu gleich dem theoretischen ($SbBr_3$).

c) Das beobachtete Molekulargewicht ist kleiner als das theoretische, aber die Abnahme entspricht nicht derjenigen, welche sich bei der gegebenen Leitfähigkeit erwarten lässt; ein Fall, der von mir nicht beobachtet wurde. Für alle drei von mir untersuchten Elektrolyte wächst die spezifische Leitfähigkeit in den Grenzen der von mir untersuchten Konzentrationen mit der Konzentration der gelösten Substanz, in Übereinstimmung mit den Versuchen W. Plotnikows über Lösungen von PBr_5 und $SbBr_3$ in Brom und den A. Iwanows über Lösungen von Acetamid in Brom.

I. Bei der Lösung von PBr_5 in Brom vergrössert sich mit der Konzentration das beobachtete Molekulargewicht und verkleinert sich

$$i = \frac{M_{\text{beob.}}}{M_{\text{theor.}}},$$

was auf eine bedeutende Polymerisation hinweist (siehe Tabelle 6). Anschaulicher erscheint die reziproke Grösse

$$\frac{1}{i} = \frac{M_{\text{theor.}}}{M_{\text{beob.}}},$$

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 235 (1904).

[2]) Nachr. d. russ. Akad. d. Wissensch. XV, 104 (1901).

welche ein zwar stark entstelltes, aber doch immerhin klares Bild der Polymerisation gibt. $\frac{1}{i}$ nennen wir den scheinbaren Faktor der Assoziation. Die Solvatation, auf welche für den gegebenen Fall W. Plotnikow[1]) hinwies, kann ihren Einfluss auf die Vergrösserung des beobachteten Molekulargewichts nicht zeigen, da, in Verbindung mit der Solvatation, die Verringerung der Menge des Broms, d. h. des Lösungsmittels, ihren Einfluss auf die Abweichung des beobachteten Molekulargewichts nur nach der anderen Seite zeigen kann. Denn wenn wir, unter Zugrundelegung der Formel

$$M = \frac{K \cdot g \cdot 100}{G \cdot \Delta},$$

bei den Grössen G nicht den Verbrauch der Menge des Broms zur Solvatation in Anrechnung bringen, so stellen wir in den Nenner einen grösseren Wert, als er in Wirklichkeit ist und müssen dadurch einen stark verkleinerten Wert M bekommen. Interessant ist in dem gegebenen Falle die Gegenüberstellung (siehe Tabelle 6) der Zahl der Mole, die in 100 g Brom gelöst wurden

$$N_1 = \frac{g \cdot 100}{G \cdot M}$$

und der Zahl, die durch Umbildung der Formel

$$M = \frac{K \cdot g \cdot 100}{G \cdot \Delta}$$

zu

$$N_2 = \frac{g \cdot 100}{G \cdot M} = \frac{\Delta}{K}$$

erhalten wird. Der Vergleich von N_2 und N_1 gibt einen klaren Hinweis auf die Assoziation, die mit der Leitfähigkeit wächst. Die Kurve, welche die Abhängigkeit des beobachteten Molekulargewichts von der Konzentration darstellt, steigt innerhalb der Grenzen der beobachteten Konzentrationen.

II. Acetamid gibt in den Grenzen von 0·59 bis 2 % ein ähnliches Bild wie PBr_5. Bei ungefähr 2 %, genauer zwischen 1·88 und 2·08 %, gibt die Kurve, welche die Beziehung zwischen beobachtetem Molekulargewicht und Konzentration darstellt, ein Maximum, und im weiteren Verlaufe senkt sie sich. Ein besonderes Interesse beansprucht im vor-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 235 (1904).

liegenden Falle die Grösse $\frac{1}{i}$, welche (siehe Tabelle 8) bei der Konzentration 0·59 den Wert 7·55 erreicht, weiter bis zu 15·66 bei 1·88 % wächst und wieder fällt auf 3·28 bei 5·77 %. Das Maximum stellt einen Umkehrpunkt dar, welchem folgende drei Eigenschaften zugeordnet werden können:

1. Die Polymerisation hat das Maximum erreicht und bleibt bestehen, weshalb die weitere Kurve schon die Abweichung durch Dissoziation und wahrscheinlich auch Solvatation charakterisiert.

2. Die Dissoziation ist bedeutend geworden und ihr Einfluss überwiegt denjenigen der Assoziation.

3. Der Einfluss der Solvatation ist bedeutend geworden: Die Menge des Lösungsmittels, welche sich mit der gelösten Substanz verbindet, wächst mit der Konzentration [ähnliches siehe bei Walden[1])].

Viel mehr als alles andere charakterisiert das Maximum und der weitere, abfallende Zweig der Kurve das Zusammenwirken aller drei Faktoren, in Sonderheit den Einfluss der Dissoziation, auf welche die Messungen der Leitfähigkeit hinweisen. Die Erscheinung der Maxima in den Kurven der Abhängigkeit des beobachteten Molekulargewichts von der Konzentration beobachtete Walden[2]) bei NH_4CNS und NH_4J in SO_2 als Lösungsmittel und für $AgNO_3$ in Pyridin; aber diese Fälle weichen bedeutend von den Lösungen des Acetamids in Brom ab, da diese Lösungen eine normale Kurve der Leitfähigkeit geben. Die Erscheinung des oben erwähnten Maximums in diesen Fällen wird von Walden auf folgende Weise erklärt:

1. Bei niederen Konzentrationen (grossen Verdünnungen) hat die elektrolytische Dissoziation einen sich mit Zunahme der Konzentration verringernden Einfluss, wodurch sich auch das Vorhandensein eines aufsteigenden Zweiges in der Kurve erklärt.

2. Bei höheren Konzentrationen erscheint der Einfluss der Solvatation, was die Verkleinerung der Werte für das gefundene Molekulargewicht bedingt.

Es ist nötig, zu bemerken, dass PBr_5 nach W. Plotnikow[3]) und Acetamid nach meinen Beobachtungen sich in Brom mit positiver Wärmetönung lösen, was analog wie bei Walden[4]) als direkter Beweis für eine Solvatation erscheint.

---

1) Nachr. d. russ. Akad. d. Wissensch. XV, 105 (1901).
2) Zeitschr. f. physik. Chemie **94**, 225 (1920).
3) Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 230 (1904).
4) Nachr. d. russ. Akad. d. Wissensch. XV, 112 (1901).

III. $SbBr_3$ gibt ein sehr eigentümliches Phänomen. Die aus den Resultaten der kryoskopischen Untersuchung von 1·1 bis 19 % ausgerechneten Molekulargewichte sind dem theoretischen ausserordentlich nahe und bei ungefähr 5 % (bei 4·7 % ist nach W. Plotnikow die Leitfähigkeit kaum bemerkbar) geht die Kurve durch ein Minimum, oder richtiger, an diesem Punkte beginnt der aufsteigende Zweig der Kurve, der somit den gleichzeitigen Beginn der Assoziation mit der Dissoziation, auf welche die angegebene Leitfähigkeit hinweist, anzeigt. Was die ausserordentlich grosse Ähnlichkeit aller Resultate mit dem theoretischen Werte anbetrifft (der grösste scheinbare Polymerisationsgrad bei 19 % $\frac{1}{i} = 1{\cdot}11$) so gilt hier dieselbe Erklärung wie für die weiter unten angeführten analogen Fälle: der Einfluss der Polymerisation wird kompensiert durch den der Dissoziation und beide Erscheinungen wachsen streng parallel. Auf diese Weise bildet schon diese Tatsache einen zweifelsfreien Nachweis des Vorhandenseins der Polymerisation, indem der Einfluss der Dissoziation auf das kryoskopisch bestimmte Molekulargewicht maskiert wird.

Analoge Fälle sind:

1. Die Lösungen von $ZnBr_2$ in $AlBr_3$ [W. Isbekow[1]].

2. Die Lösungen der Chloride des dreifach substituierten Ammoniums und von Trimethylsulfinjodid in Schwefeldioxyd [P. Walden[2]]. In dem vorliegenden Falle der Lösungen von $SbBr_3$ in Brom kann man nur von einem Einfluss der Assoziation, Polymerisation und Dissoziation auf die Versuchsresultate sprechen, da ein direkter Beweis für die Solvatation, etwa eine Auflösung mit positiver Wärmetönung und ein Maximum in der Kurve der spezifischen Leitfähigkeit wie bei PBr_5 und CH_3CONH_2 fehlt. Im Gegenteil wird bei der Auflösung von $SbBr_3$ in Brom Wärme verbraucht [W. Plotnikow[3]].

Alle drei Fälle der betrachteten Elektrolyte beweisen den zweifelsfreien Zusammenhang zwischen den Erscheinungen der Leitfähigkeit und der Bildung von Komplexen, sei es auf dem Wege der Polymerisation, sei es auf dem Wege des Zusammenwirkens der Solvatation und Polymerisation. Aus dem Vergleich der Untersuchung von Elektrolyten und Nichtelektrolyten lässt sich entnehmen, dass eine Polymerisation der Moleküle vom Typ der Tribromessigsäure oder des Aluminiumtribromids in Brom, also eine einfache Verdoppelung des Moleküls,

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **84**, 28 (1913).

[2]) Nachr. d. russ. Akad. d. Wissensch. XV, 104 (1901).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 228 (1904).

noch keine Leitfähigkeit bedingt. Beim Vergleich ihrer Polymerisation mit den durch die Dissoziation und Solvatation zweifellos verkleinerten Werten für den Grad der Polymerisation $\frac{1}{i}$ bei PBr_5 und Acetamid kann man den Schluss ziehen, dass die Leitfähigkeit erst durch die Bildung bedeutend komplizierterer Komplexe als Al_2Br_6 und $(CBr_3CO_2H)_2$ bedingt ist. Auf den Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Komplexbildung hat W. Plotnikow[1]) wiederholt hingewiesen. Auf diese Weise wird die Leitfähigkeit der in Brom gelösten Komplexe[2])

$$AlBr_5C_2H_5BrCS_2 \quad \text{und} \quad AlBr_7CS_2$$

gegenüber den nichtleitenden Lösungen von $AlBr_3$, d. h. eigentlich Al_2Br_6 völlig verständlich.

P. Walden[3]) zog auf Grund zahlreicher Untersuchungsreihen nichtwässeriger Lösungen zwei wichtige Verallgemeinerungen, die eine unmittelbare Beziehung zu den dargelegten Untersuchungen von Lösungen in Brom haben:

1. Die höchste Polymerisation und Solvatation der gelösten Substanz entspricht dem Lösungsmittel mit der kleinsten Dielektrizitätskonstante. Die Dielektrizitätskonstante von Brom ist sehr niedrig = 3·18 und einige der in Brom gelösten Substanzen sind stark polymerisiert und zu bedeutender Solvatation geneigt.

2. Die anomalen Elektrolyte, in deren Reihe W. Plotnikow gelöste Substanzen untersuchte, welche mitunter ihren chemischen Charakter nicht entsprechende Ionen liefern, sollen sich zunächst mit dem Lösungsmittel assoziieren und zu Komplexen polymerisieren, welche danach in Ionen dissoziieren. Mit der Verdünnung depolymerisiert sich der Komplex, und die Substanz wird (normaler Zustand) zu einem Nichtelektrolyten. Deshalb wird in konzentrierten Lösungen eine Leitfähigkeit beobachtet, welche sich mit zunehmender Verdünnung verkleinert und gleich Null wird. Denselben Schluss zog W. Plotnikow[4]) bei der Erklärung der Hypothese von der elektrochemischen Resonanz. Durch meine Untersuchungen der leitenden Lösungen in Brom wird die Richtigkeit der gegebenen Verallgemeinerung besonders unterstrichen. Die anomale Kurve der spezifischen Leitfähigkeit der Lö-

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 220 (1904); Journ. d. Russ. Physik.-Chem. Ges. **35**, 794 (1903).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 223, 225 (1904).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **94**, 295 (1920).

[4]) Journ. d. Russ. Physik.-Chem. Ges. **45**, 1529 (1915) und Nachr. d. Kiewer Polytechn. Inst. (1916).

sungen von Acetamid in Brom (nach A. Iwanow) und die Resultate meiner Untersuchungen (siehe Tabelle 8), welche die Fähigkeit zur Polymerisation in Brom charakterisieren, erhärten besonders, dass der gegebenen Verallgemeinerung nicht nur die Lösungen von Verbindungen wie PBr_5 und $SbBr_3$ unterworfen sind, die von Walden denjenigen Stoffen zugerechnet werden, die keine ihrem chemischen Charakter entsprechende Ionen geben können, sondern auch die Lösungen eines binären Elektrolyten, wie z. B. des Acetamides. Durch das Vorhandensein jener Leitfähigkeit in Lösungen von Aluminiumtribromid in Brom und dem Fehlen derselben in solchen von polymerisiertem Aluminiumbromid (Al_2Br_6) wird klar bewiesen, dass für das Auftreten der in dem gegebenen Lösungsmittel zur Dissoziation in Ionen geeigneten Komplexe nicht so sehr die Polymerisation der gegebenen gelösten Substanz und ihre Assoziation mit dem gegebenen Lösungsmittel wichtig ist, als überhaupt die Bildung von Komplexmolekülen bestimmten Gewichts, welche z. B. im Falle der Aluminiumtribromidkomplexe auf dem Wege der Assoziation des $AlBr_3$ mit drei oder zwei anderen Stoffen erhalten werden: $AlBr_5C_2H_5BrCS_2$ und $AlBr_7CS_2$.

Von dem von W. Plotnikow[1]) hervorgehobenen Gesichtspunkte der Hypothese der elektrochemischen Übereinstimmung (Resonanz) aus ist die Notwendigkeit einer Bildung von Komplexen für das Auftreten leitender Lösungen vollkommen klar. In dem dissoziierenden Molekül müssen sich in dem Masse Ionen bilden, in dem seine Schwingungen resonieren mit denen des Lösungsmittelmoleküls.

Ergebnisse.

1. Die kryoskopische Konstante für Brom (molekulare Depression) ist empirisch $K = 83{\cdot}07$, theoretisch $K = 86{\cdot}35$.

2. Die Nichtelektrolyte $AsBr_3$, CCl_4 und S_2Br_2 haben, in Brom gelöst, nach kryoskopischer Bestimmung ein dem theoretischen gleiches Molekulargewicht.

3. Die in Brom nicht leitenden Stoffe $AlBr_3$ und CBr_3CO_2H haben darin ein verdoppeltes Molekulargewicht. Für alle Konzentrationen ist der Polymerisationskoeffizient konstant.

4. Die in Brom leitenden Stoffe PBr_5, CH_3CONH_2 und $SbBr_3$ bilden mit der Konzentration infolge Polymerisation und Solvatation

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 369 (1913); Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 215 (1913); Journ. d. Russ. Physik.-Chem. Ges. **45**, 1529 (1915); Nachr. d. Kiewer Polytechn. Inst. 1916.

komplizierter werdende Komplexe, wobei jedoch die Solvatation für $SbBr_3$ nicht als bewiesen angesehen werden kann. Für Acetamid wurde beim Maximum in der Kurve der Abhängigkeit des beobachteten Molokulargewichts von der Konzentration die Möglichkeit einer Beendigung des Prozesses der Polymerisation vermutet, vor allem aber das Überwiegen des Einflusses der Dissoziation über den der Polymerisation auf das beobachtete Molekulargewicht angenommen.

5. Die Leitfähigkeit (Ionisation) der betrachteten Lösungen ist eng verknüpft mit der Bildung komplizierter Komplexmoleküle.

Zum Schluss sei es mir erlaubt, meinem verehrten Lehrer, Herrn Akademiker Wladimir Alexander Plotnikow für Ratschläge und Anleitungen, die er mir im Verlaufe dieser Arbeit gewährt hat, meinen ehrerbietigsten Dank zu sagen.

Kiew, Physik. Chem. Laboratorium d. Kiewer Polytechnischen Instituts
Februar-November 1922.

Untersuchungen über Rotationsdispersion.

Von

J. Lifschitz.

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 2. 23.)

I. Das spezifische Drehungsvermögen natürlich aktiver Stoffe für eine vom wirksamen Absorptionsbande genügend entfernte Wellenlänge lässt sich bekanntlich durch den aus der Dispersionstheorie ableitbaren Ausdruck:

$$[\alpha] = \sum \frac{k_h}{\lambda^2 - \lambda_h^2}$$

darstellen, worin die k_h charakteristische Konstanten, λ_h die Wellenlängen der Schwingungen der h-ten wirksamen Elektronengattungen bedeuten. In dem einfachsten Falle, bei welchem nur eine einzige Elektronengattung an der Aktivität beteiligt ist, und daher ein eingliedriger Ausdruck zur Darstellung der Rotationsdispersion genügt, erhält man als Rotationskurve eine Hyperbel:

$$[\alpha] = \frac{K_0}{\lambda^2 - \lambda_0^2},$$

worin K_0 — positiv oder negativ — die Rotationskonstante ist. Diesen einfachsten Fall hat man gewöhnlich als den „normaler Rotationsdispersion" bezeichnet.

Sind mehrere wirksame Elektronengattungen im Molekül anwesend („innere Superposition" im Sinne von L. Tschugaeff) oder besteht die Substanz aus mehreren aktiven Molekülarten („äussere Superposition"), so wird auch in Spektralgebieten, die weiter von der Frequenz der wirksamen Elektronengattungen abliegen, der Verlauf der Rotation durch einen mehrgliedrigen Ausdruck darzustellen sein. Es

können dann statt der hyperbolischen alle möglichen Formen der Rotationskurve auftreten, und man spricht dann mit einiger Berechtigung von „anomaler Rotationsdispersion".

Innerhalb bestimmter Absorptionsgebiete des aktiven Stoffes tritt endlich der als Cottoneffekt bezeichnete Verlauf der Rotationskurve auf[1]), den man, mehr aus äusseren Gründen, meist ebenfalls den anomalen Rotationen zuzählt. Denn wenn auch theoretisch und experimentell gezeigt werden kann, dass der Cottoneffekt keineswegs in allen Banden eines aktiven Stoffes auftreten wird, so muss er doch andererseits unbedingt in bestimmten Absorptionsgebieten jedes aktiven Stoffes auftreten. In diesem Sinne stellt er also im Grunde keine Anomalie dar[2]).

Die Tatsache nun, dass, wie bemerkt, bei absorbierenden, optisch aktiven Stoffen ein Cottoneffekt nur in ganz bestimmten Banden auftritt, kann für die Analyse der Absorptionsspektren einerseits, die Behandlung gewisser stereochemischer Probleme andererseits nutzbar gemacht werden. Eine kurze theoretische Betrachtung wird dies sofort erkennen lassen.

II. Die chemischen Anschauungen über die Ursachen der optischen Aktivität haben trotz des gewaltigen materiellen Anwachsens der Stereochemie kaum prinzipielle Fortschritte über die von van't Hoff und Le Bel entwickelten aufzuweisen. Dem „asymmetrischen Kohlenstoffatom" sind zahlreiche weitere „asymmetrische" Elementaratome gefolgt; schliesslich nötigte die Erfahrung zur Annahme asymmetrischen Molekülbaues überzugehen oder richtiger, mit F. M. Jaeger[3]), optische Aktivität auf bestimmte Symmetrieverhältnisse im Molekül zurückzuführen[4]).

In der Dispersionstheorie andererseits gelangt man durch Annahmen, die sich durch das Bild schraubenförmig gewundener Bahnen gewisser Elektronen im Molekül versinnbildlichen lassen, zu einer mathematischen Darstellung des Drehungsvermögens. Schon J. Stark[5])

---

[1]) Zur Theorie dieser Erscheinung, sowie zur experimentellen Prüfung der Theorie vgl. L. Natanson, Journ. de Physique [4] **8** (1909), ferner besonders G. Bruhat, Ann. de Physique (9) **3**, 233, 417 (1915); Compt. rend. **158**, 245 und Bull. Soc. Chim. de France [4] **17**, 223 (1915).

[2]) Vgl. Drude, Lehrbuch der Optik, Leipzig 1912.

[3]) Lectures on the Principle of Symmetry, II. impress., Amsterdam 1920.

[4]) Neuerdings hat dieser Forscher darauf hingewiesen, dass dabei die Symmetrieverhältnisse der räumlichen Konfiguration der Elektronen als letzte Ursache zu betrachten ist. I. Conseil de Chimie Inst., Solvay 1922.

[5]) Jahrb. d. Radioaktiv. u. Elektronik **11**, 194 (1914).

hat auf das Unbefriedigende dieser Theorie für den Physiker wie den Chemiker hingewiesen. Jedenfalls liegt zwischen den Anschauungen beider eine Kluft, die leider vielfach noch die Chemiker veranlasst hat, die Lehren der theoretischen Optik auf unserem Gebiete völlig zu ignorieren[1]). Von physikalischer Seite sind immerhin neuere Betrachtungen von Born und anderen mitgeteilt worden[2]). Als deren wesentlichstes Ergebnis merken wir an, dass danach zur Erklärung der optischen Aktivität der Kohlenstoffverbindungen weder die Annahme asymmetrischer Lage der schwingenden Partikeln (an den Ecken eines Tetraeders) allein, noch die Voraussetzung genügt, dass jede dieser Partikeln mit anderen Kräften gebunden ist. Vielmehr muss notwendigerweise eine wechselseitige Koppelung der Partikeln vorhanden sein. Das einfachste Modell eines optisch aktiven Moleküls enthält vier solcher gekoppelter, schwingungsfähiger Partikeln in tetraedischer Lagerung[3]).

Wir können auch nach diesen Ausführungen am richtigsten als Vorbedingung natürlicher Aktivität die Anwesenheit eines nur axialsymmetrischen Systems gekoppelter Elektronen im Molekül ansprechen. Die Elektronen dieses Systems müssen denselben Gattungen zugehören, wie diejenigen, auf die die Absorption im Sichtbaren und Ultraviolett und somit auch die gröberen und feineren chemischen Bindekräfte, die Valenzkräfte, zurückgehen.

Massgebend für Auftreten und spektralen Verlauf der Rotation sind sonach nur diejenigen Elektronen, die dem „asymmetrischen" System angehören, bzw. mit ihm eng gekoppelt sind. Es kann daher auch nur in denjenigen Absorptionsbanden, die auf solche Elektronen zurückgehen, ein Cottoneffekt auftreten und umgekehrt: Cottoneffekt in einer Bande lehrt, dass die zugehörigen Elektronen dem „asymmetrischen" System angegliedert, gekoppelt sind.

Man kann daher den Cottoneffekt als Führer bei der Aussonderung zusammengehöriger Banden und Bandenserien im Absorptionsspektrum benutzen. Besonders bei Dämpfen optisch aktiver Stoffe wird diese Hilfsmethode zur Analyse des Spektrums von

[1]) Siehe z. B. H. Rupe und H. Schmid, Helv. Chim. Acta **5**, 437 (1922) „zwischen Rotationsdispersion und Absorption kein Zusammenhang".

[2]) M. Born, Physik. Zeitschr. **16**, 251 (1915); Frank Gray, Physic. Review (2) **7**, 472 (1916).

[3]) Bei der Beurteilung einiger Bemerkungen Grays ist zu bedenken, dass dieser Forscher der Frage nach dem Chromophor seiner Neodymtartrate und dem Bau derselben nicht nachgegangen ist; die Bornsche Arbeit ist auch theoretisch allgemeiner und strenger.

sehr hohem Wert sein können, aber auch bei gelösten und festen Stoffen wird sie gelegentlich gute Dienste leisten, besonders wenn man statt der Rotation den Zirkulardichroismus messend verfolgt.

Ist einerseits der Chromophor einer gegebenen Bande aus anderweitigen Erfahrungen bekannt, so kann Auftreten oder Fehlen eines Cottoneffektes in ihr Auskünfte geben über Lage und Art des „asymmetrischen“ Elektronensystems (des Aktivitätszentrums) im Molekül. Ist andererseits der Sitz der Aktivität im Molekül bekannt, so kann das polarimetrische Verhalten innerhalb einer Bande Anhaltepunkte über deren Chromophor geben[1]. Beispiele derartiger Fälle werden wir im folgenden kennen lernen.

III. Besonders klar wird die Bedeutung der Beziehungen zwischen Cottoneffekt und Absorption für chemische Zwecke bei der Betrachtung eines spezielleren, stereochemischen Problems, dem wir uns noch kurz zuwenden müssen.

Verbindungen $[Met^{III} A_3^{II}] B_3$, worin Met^{III} ein dreiwertiges Schwermetall, A^{II} eine koordinativ zweiwertige Gruppe (Oxalo-, Äthylendiamin- usw. Gruppe) und B ein einwertig ionogen gebundenes, saures, bzw. basisches Radikal sind, können bekanntlich in optisch aktiver Form auftreten. Hierher gehören z. B. beim Kobalt die Komplexe:

rac, d und $l\,[Co\,en_3]X_3$ Triäthylendiaminkobaltisalze, rac, d und $l\,K_3[Co(C_2O_4)_3]$ Kaliumkobaltioxalat.

Die Aktivität kann bei derartigen Verbindungen nur auf den Komplex, oder wenn man will, auf das Metall[2] zurückgehen. Bei den analogen Komplexen:

I. $[Co\,pn_3]X_3$ Tripropylendiaminkobaltisalze, II. $[Co\,\text{oca}_3]$ Trioxymethylencampherkobaltiat[3]

kann dagegen eine optische Aktivität auf verschiedene Ursachen zurückgehen. Es können nämlich offenbar bei den Hexamminsalzen I z. B. folgende Komplexe bestehen:

1. „komponentenaktive“:

rac $[Co\,d\text{-}pn_3]X_3$ und rac $[Co\,l\text{-}pn_3]X_3$;

2. „komplexaktive“:

$d\,[Co\,\text{rac-}pn_3]X_3$ und $l\,[Co\,\text{rac-}pn_3]X_3$;

---

[1] Über die hier zugrunde gelegte Definition eines Chromophors siehe J. Lifschitz, Zeitschr. f. physik. Chemie **95**, 1, 126 (1920); **97**, 15 (1921), weitere Literatur daselbst.

[2] Als Träger des asymmetrischen Elektronensystems, in diesem Sinne wird auch weiterhin von der Asymmetrie eines Atoms gesprochen werden.

[3] oca bedeutet hier und im folgenden einen Oxymethylencampherrest.

diese letzteren entsprechen vollständig den aktiven Triäthylendiaminsalzen, bzw. Oxalosalzen. Die koordinierten Gruppen sind anch hier racemisch, tragen nicht zur Aktivität bei. Endlich:

3. „total aktive“:

$d[Co\ d\text{-}pn_3]X_3$, $l[Co\ d\text{-}pn_3]X_3$, $d[Co\ l\text{-}pn_3]X_3$, $l[Co\ l\text{-}pn_3]X_3$,

und entsprechend bei den Hexacidokomplexen. Hierzu kommen noch total racemische Isomere. Ähnliche Verhältnisse lassen sich leicht bei den übrigen Schwermetallkomplexen absehen, so z. B. bei den von A. Werner[1]) untersuchten Dinitro-äthylendiamin-propylendiaminkobaltisalzen. Werner konnte in diesem Falle — meines Wissens dem einzigen bisher — in der Tat alle theoretisch vorauszusehenden optischen Isomeren fassen, sie sind der allgemeinen Formel:

$$\text{flavo} = 1{\cdot}2\begin{bmatrix} NO_2 & & en \\ & Co & \\ NO_2 & & pn \end{bmatrix}X$$

entsprechend zusammengesetzt. Auch die Rotationskurven aller dieser Isomeren werden von Werner, aber ohne jede Diskussion oder Folgerung, angegeben. Auf Fig. 1 sind einige der Kurven, nämlich je eines der partiell und der total aktiven Salze:

$d[Co\ \text{rac}\ pn]$, $\text{rac}\ [Co\ l\ pn]$ und $l\ [Co\ l\ pn]$

zusammengestellt.

Die Absorptionsspektra derartiger Komplexe sind in zwei früheren Mitteilungen beschrieben worden[2]). Übereinstimmend mit anderweitigen Erfahrungen kann allgemein gesagt werden, dass die Spektra derartiger Komplexe drei Banden aufweisen, von denen das langwelligste stets mindestens an der Grenze des Sichtbaren liegt, vielfach jedoch bis ins Rot verschoben sein kann. Ziemlich dicht auf dieses Band folgt nach kürzeren Wellen zu ein zweites und endlich im mehr oder weniger kurzwelligen Ultraviolett ein fast immer sehr viel intensiveres. Optische Isomere zeigen, wie wir besonders feststellten und ebenfalls auch mehrfach in der Literatur bemerkt worden ist, niemals prinzipiellere Verschiedenheiten der Absorption. Insbesondere zeigen sie stets dieselbe Zahl und ähnliche Lage der Absorptionsbanden. Man erkennt nun aus Werners Kurven sofort, dass ein Cottoneffekt in den beiden langwelligsten Banden nur dann auftritt, wenn der Komplex aktiv ist (aktives Co-Atom). Ist dagegen nur das Propylendiamin

---

1) Helv. Chim. Acta **1**, 5 (1918).

2) J. Lifschitz und Ernst Rosenbohm, Zeitschr. f. wiss. Phot. **19**, 198 (1920); (II. Mitt.): Zeitschr. f. physik. Chemie **97**, 1 (1922), weitere Literatur daselbst.

aktiv, so ist in den beiden langwelligen Banden, deren Auftreten an das Metallatom gebunden ist, keine Andeutung eines Cottoneffektes zu bemerken[1]). Die Untersuchung der Rotationsdispersion lehrt also direkt den Aktivitätsgrad des Moleküls kennen.

Versucht man aber andererseits, ausgehend vom aktiven Propylendiamin, Tripropylendiaminsalz zu gewinnen, so erhält man stets ein

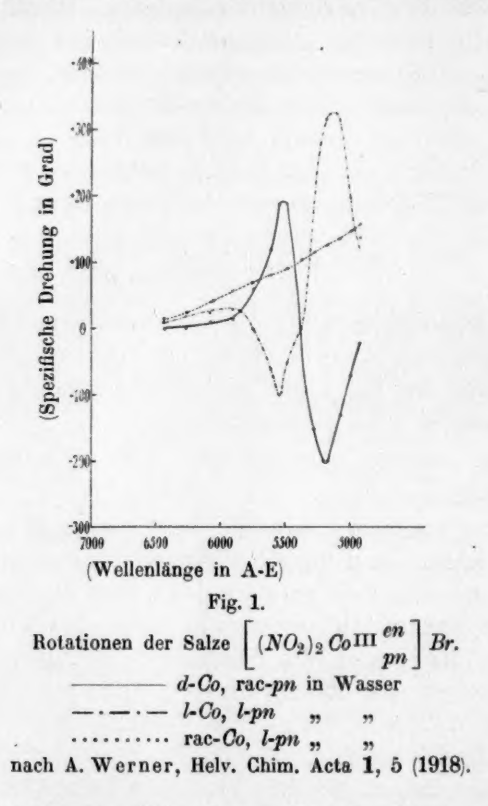


Fig. 1.

Rotationen der Salze $\left[(NO_2)_2\,Co^{III}\,{en \atop pn}\right]\,Br.$

——————— *d-Co*, rac-*pn* in Wasser

—·—·— *l-Co*, *l-pn* „ „

·········· rac-*Co*, *l-pn* „ „

nach A. Werner, Helv. Chim. Acta **1**, 5 (1918).

stark „anomal" drehendes Salz, dessen Rotationskurve auch völlig derjenigen von aktivem Triäthylendiaminkobaltisalz analog ist[2]). Da es unwahrscheinlich war anzunehmen, dass ein Komplex, der seine Aktivität nur der farblosen koordinierten Komponente verdankt (dem Propylendiamin), genau so rotieren sollte wie der optisch ganz

[1]) Ein Cottoneffekt ist bei diesen Salzen indessen im Ultraviolett, bei den Frequenzen, die dem Amin für sich zugehören zu erwarten. Es wird notwendig sein, die Untersuchungen auf das Ultraviolett auszudehnen.

[2]) J. Lifschitz und E. Rosenbohm, loc. cit.

analoge, der seine Aktivität nur der Spaltung des Komplexes (einem aktiven Metallatom also), verdanken kann, so erwogen wir bereits früher die Möglichkeit, dass beim Aufbau eines an sich spaltbaren Komplexes mit Hilfe aktiver Komponenten vielfach nur die total aktive Form desselben erhalten wird. Damit wäre aber zugleich eine neue partiell asymmetrische Synthese verwirklicht.

Abgesehen von den bereits erwähnten Beobachtungen A. Werners spricht für diese Annahme die Tatsache, dass, wie wir zeigten[1], die Verbindung:

$$\left[(NO_2)_3\,Co\,{l\text{-}pn \atop NH_3}\right]$$

die einen nicht spaltbaren Komplex darstellt, trotz ähnlichen Absorptionscharakters keinen Cottoneffekt in den langwelligen Banden aufweist.

Unabhängig von uns kam Alex. P. Smirnoff[2] bei Versuchen an Tripropylendiaminplatinkomplexen zu demselben Ergebnis. Die von ihm hergestellten Salzreihen:

$$[Pt\,d\text{-}pn_3]X_4 \quad \text{und} \quad [Pt\,l\text{-}pn_3]X_4$$

zeigen sehr hohe und entgegengesetzt gleiche Drehung. Bei Spaltungsversuchen gelang keine weitere Zerlegung. Smirnoff zeigte nun an Daten von L. Tschugaeff und Sokolow[3], dass die Drehung von nur komponentenaktiven Platinkomplexen mit ein oder zwei Mol Propylendiamin, z. B.

$$\left[Pt\,{(NH_3)_2 \atop l\text{-}pn}\right]Cl_2, \quad \left[Pt\,{en \atop l\text{-}pn}\right]Cl_2, \quad [Pt\,l\text{-}pn_2]\,Cl_2, \quad [Pt\,d\text{-}pn_2]\,Cl_2$$

sich vorausberechnen lässt, indem für jedes Mol Amin ein Beitrag von 96° zu M_D eingesetzt wird. Dann sollte aber ein ebenfalls nur komponentenaktives $[Pt\,d\text{-}pn_3]X_4$ eine Drehung von etwa 288° M_D liefern, während nicht weniger als **1025°** gefunden wurden. Also muss bei den Smirnoffschen Salzen der Komplex aktiv sein. Cottoneffekte sind bei diesen farblosen Stoffen im sichtbaren Spektralgebiet natürlich nicht zu erwarten. Smirnoff zeigte ferner, dass die quantitativen Verschiedenheiten der Rotationen von

$$\text{aktivem } [Co\,en_3]X_3 \quad \text{und} \quad [Co\,l\text{-}pn_3]X_3$$

vollkommen der Annahme einer Superposition der Propylendiaminrotation über die des als aktiv anzunehmenden Hexamminkomplexes entsprechen.

---

[1] J. Lifschitz und E. Rosenbohm, loc. cit.

[2] Helv. Chim. Acta **3**, 177 (1919).

[3] Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 3464 (1907); **42**, 57 (1909).

Die Berechnungen Smirnoffs sind vielleicht schon deshalb von erheblichem Interesse, weil ihre Ergebnisse sich völlig mit der Auffassung decken, dass die Rotation koordinierter Gruppen in erster Annäherung unabhängig von einer allfälligen Aktivität des Gesamtkomplexes ist. Die asymmetrischen Elektronensysteme, die die Aktivität von Komplex und Komponenten bedingen, wären danach völlig unabhängig voneinander[1]).

In den nachfolgend mitgeteilten Versuchsreihen werden wir vollkommen analoge Verhältnisse bei Hexacidokomplexen aufzeigen können. Nicht spaltbare, farbige oca-Komplexe zeigen keinen, spaltbare ausgeprägten Cottoneffekt in den langwelligen Banden. Der bei den letzteren, z. B.:

$$[Co\,d\text{-}\mathrm{oca}_3]$$

auftretende Rotationsverlauf ist analog dem bei den aktiven Trioxalosalzen z. B. $K_3[Co(C_2O_4)_3]$, die keine aktive koordinierte Gruppe enthalten.

Es ist notwendig, den einigermassen verwickelten, sterischen Verhältnissen derartiger Stoffe noch etwas näher nachzugehen, um sowohl die Existenz der zahlreichen optischen Isomeren, als die Möglichkeit der erwähnten partiell asymmetrischen Synthese zu verstehen. Vorgreifend sei bemerkt, dass die Aktivität eines Komplexes wie $[Co\,en_3]$, der nur inaktive, koordinierte Gruppen enthält, auf ein vom *Co*-Atom getragenes, asymmetrisches Elektronensystem zurückgehen muss. Lassen wir auf Kobaltisalz racemisches Propylendiamin einwirken, so entsteht ein ebenfalls racemisches Salz, dessen Spaltung (die bisher nicht gelang) zu den partiell aktiven (komplexaktiven) Salzen:

$$d\text{-}[Co\,\mathrm{rac}\text{-}pn_3] \quad \text{und} \quad l\text{-}[Co\,\mathrm{rac}\text{-}pn_3]$$

führen sollte. Diese beiden Stoffe würden natürlich Gemische darstellen z. B. von:

$$d\left[Co\,\begin{matrix} l\text{-}pn_2 \\ d\text{-}pn \end{matrix}\right],\quad d\left[Co\,\begin{matrix} l\text{-}pn \\ d\text{-}pn_2 \end{matrix}\right],\quad d\,[Co\,l\text{-}pn_3],\quad d\,[Co\,d\text{-}pn_3],$$

und zwar derartig, dass die vom Propylendiamin herrührenden Drehungsbeiträge sich aufheben. Diese *d*- und *l*-Gemische sind optische Antipoden, das aktivierende Elektronensystem wird in ihnen vom Metall getragen, wie im vorigen Falle, sie sind die Analoga der Triäthylendiaminsalze.

---

[1]) Die Frage bedarf aber noch sehr eingehender Prüfung an weiterem gut vergleichbarem Material, wir möchten keinesfalls eine solche Unabhängigkeit gegenwärtig für gesichert halten.

Bei der Einwirkung von aktivem Propylendiamin auf Kobaltisalz dagegen, z. B. von *l*-Amin könnte grundsätzlich ein Gemisch von:

$$\underset{\text{a}}{d[Co\,l\text{-}pn_3]} \quad \text{und} \quad \underset{\text{b}}{l[Co\,l\text{-}pn_3]}$$

entstehen. Notwendig ist dies aber deshalb nicht, weil diese beiden Salze offenbar keine Antipoden sind, Antipode zu $d[Co\,l\text{-}pn_3]$ ist, da ein Molekül *l*-Amin nie das Spiegelbild eines ebensolchen sein kann, offenbar $l[Co\,d\text{-}pn_3]$. Aus einer Form von aktivem Amin und racemischem Kobaltsalz lassen sich danach überhaupt keine Antipoden darstellen. Es ist demnach sehr wohl verständlich, dass aus diesen Ausgangsmaterialien nur ein, und zwar ein total aktives Salz entsteht. Die Bildung von a und b, also eines kobaltracemischen Gemisches ist, da a und b keine Antipoden sind, ebensowenig notwendig zu erwarten wie die Bildung der beiden Ester einer aktiven Säure *HX* mit einem aktiven Alkohol *ROH*. Die Umsetzung z. B. rac *HX l-ROH* kann, wie ja experimentell bekannt, vielmehr lediglich oder überwiegend zu *d-X-l-R* oder *l-X-l-R* führen. Und ebensowenig, wie in diesem Falle an der Existenzmöglichkeit der übrigen Kombinationen:

rac-*X-l-R*; rac-*X-d-R*; *d-X*-rac-*R*; *l-X*-rac-*R*

zu zweifeln ist, braucht an der Existenzmöglichkeit der früher (S. 30) angeführten optischen Isomeren unserer Komplexe gezweifelt zu werden. In der Tat sind nicht nur von Werner alle Isomeren seiner Flavosalze, sondern auch in anderen Fällen entsprechende Isomere gefasst worden [1]). Ganz ähnliche Betrachtungen sind natürlich auch in der Hexacidoreihe, z. B. bei unseren Oxymethylencampherkomplexen anzustellen. Bei der Beurteilung der Aktivität und der Bildungsmöglichkeiten eines Salzes ist es stets notwendig, die Symmetrieverhältnisse und die aktivierenden Elektronensysteme am Metall und den koordinierten Gruppen auseinanderzuhalten: wir werden weiterhin noch hierzu Gelegenheit haben.

Die Tatsache, dass beim Aufbau von derartigen Komplexen mittels

---

[1]) Ein sehr interessantes Beispiel derartiger Verhältnisse liegt z. B. vor bei den Dinitrodi-*d*- oder *l*-Propylendiaminkomplexen $[Co(NO_2)_2pn_2]$, vgl. Hürlimann, Diss., Zürich 1918. Ausgehend von *l*- oder *d*-Amin erhält man nur total aktive Salze, andererseits gelingt die Spaltung von $\left[Co(NO_2)_2\,\begin{matrix} d\text{-}pn \\ l\text{-}pn \end{matrix}\right]$, wobei die partiellen (komplexaktiven) Isomeren erhalten werden, die sich in ganz erwarteter Weise von ersteren optisch unterscheiden. Durch Mischung von *d-Co l*-Amin mit *l-Co* rac-Amin wären die partiellaktiven (komponentenaktiven) Systeme zu erhalten.

aktiver Säuren, bzw. aktiver Basen total aktive Komplexe entstehen, ist in verschiedener Hinsicht von Interesse. Diese neue partiell asymmetrische Synthese liefert, abgesehen von Einblicken in die sterischen Verhältnisse und Aktivitätsquellen, die Möglichkeit des Aufbaues aktiver Komplexe vom Typus der Acetylacetonate, z. B.:

$$\left[Co \left(\begin{matrix} OC-CH_3 \\ \rangle CH \\ OC-CH_3 \end{matrix} \right)_3 \right],$$

die sonst nur durch mechanische oder biochemische Spaltung eventuell zugänglich wären. Man brauchte nur ein Acetylaceton der Formel $(CH_3CO)_2CHR$, wo R ein aktiver Rest, etwa Menthyl ist, anzuwenden. Derartige Komplexe sind aber in der Regel unzersetzt vergasbar und es würde sonach möglich, ihre Rotation im Gaszustande zu untersuchen. Vorversuche in dieser Richtung habe ich bisher mit diacetessigsaurem Menthyl ausgeführt, dessen Metallkomplexverbindungen allerdings wegen ihrer enormen Löslichkeit in organischen Medien sehr schwierig rein zu erhalten sind. Es sind prächtig gefärbte Stoffe, die hohe Rotation und ausgeprägten Cottoneffekt zeigen.

IV. Untersuchungsmaterial, Methodik. Im nachfolgenden soll über die Rotationsdispersion einer Reihe von Campherderivaten berichtet werden, die ich zum Teil kürzlich beschrieben habe[1]), soweit Darstellung und Reinigung unbekannt war. Die speziellen Ergebnisse dieser Untersuchungen mögen im Anschluss an die mitzuteilenden Daten diskutiert werden.

Benutzt wurde ein Lippichscher Halbschattenapparat mit Monochromator (von F. Schmidt und Haensch), als Lichtquelle diente eine 100kerzige Automobillampe mit gerader Glühspirale, die auf den Spalt des Monochromators abgebildet wurde. Lichtquelle und Monochromator wurden gegen den Beobachter durch einen schwarzen Pappkasten lichtdicht abgeschirmt, die Ablesung der Monochromatortrommel und Bewegung der letzteren durch Spiegel und Fernrohr sowie ein elastisches Kabel vom Beobachtersitz ermöglicht. Die Schraube des unsymmetrischen Austrittsspaltes am Monochromator wurde mit einer Trommelteilung versehen und nun der Monochromator für drei verschiedene Spaltbreiten mittels bekannter Linienspektren ausgeeicht.

---

[1]) J. Lifschitz, Rec. Trav. Chim. d. Pays-Pas **41** (4. sér. tom. III), 13 (1922). Die meisten älteren Untersuchungen aktiver Metallkomplexe beziehen sich leider auf ein ganz undefiniertes Material, man ist daher auch auf zahlreiche Komplikationen und Widersprüche gestossen, die die schönsten Arbeiten öfters sehr entwerten; siehe die zitierten Abhandlungen.

Die Messung der Rotationsdispersion gelingt im vorliegenden Falle trotz der sehr starken Absorption leicht wegen des ausserordentlich hohen Drehungsvermögens der untersuchten Stoffe. Man kann daher, und das war massgebend für die Auswahl der Objekte, mit sehr verdünnten Lösungen arbeiten, ohne bei einer Ablesegenauigkeit von etwa 0·01° allzuhohe Fehler fürchten zu müssen. Mehrfache Kontrollmessungen, unter Zuziehung unabhängiger Beobachter, graphische Darstellung in grossen Massstäben usw. sichern den Verlauf der Kurven vollkommen. In den allermeisten Fällen haben sich auch die Absolut-

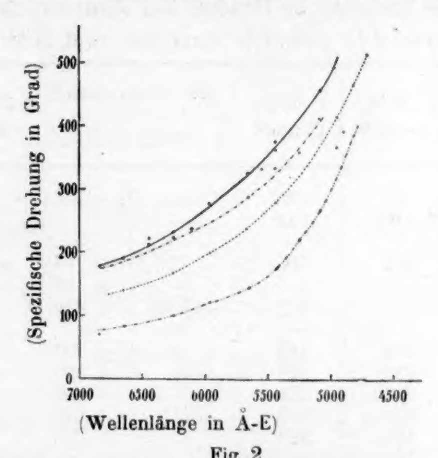


Fig. 2.

Met^{II}-Salze des *d*-Hydroxymethylen- und *d*-Nitrocamphers.

———— $[Co^{II}\, d\text{-nica}_2 . 2 H_2O]$ in Chloroform, rot

—·—·— $[Co^{II}\, d\text{-oca}_2 . 2 H_2O]$ „ „ , rot

········ $[Ni^{II}\, d\text{-oca}_2 . 2 H_2O]$ „ „ , grün

—··—··— $[UO_2\, d\text{-oca}_2 . 2 H_2O]$ „ „ , orange

In Alkohol ist der Kurvenverlauf ganz analog.

werte, auf die es im vorliegenden allerdings weniger ankommt, als recht genau erwiesen. Der Messungsfehler ist natürlich in den einzelnen Fällen verschieden hoch, übersteigt aber, vergleichbar reine Präparate vorausgesetzt, selbst unter den ungünstigsten Verhältnissen, niemals einige Prozente[1]).

V. Komplexe zweiwertiger Metalle mit Oxymethylen- und Nitrocampher. Fig. 2 gibt die Rotationskurven des Nickel-,

[1]) Für die genauen Messungen, die in Zukunft immer notwendiger werden, wird man zweifellos die bisher allgemein benutzte subjektive Polarimetermessung durch eine objektive ersetzen müssen, z. B. unter Verwendung von Thermoelementen, Photozellen oder dgl. Man wird dann auch leichter grössere Spektralgebiete umfassen können.

Kobalto- und Uranylsalzes von *d*-Oxymethylencampher sowie des Kobaltocamphernitronats; Medium, Zusammensetzung und Farbe der Lösungen ist beigefügt [1]). Tabelle 1 gibt die gemessenen Zahlenwerte [1]), Fig. 3 enthält die Rotationen der Kupfersalze des Oxymethylencamphers.

Zum Verständnis der Verhältnisse ist zu bemerken, dass diese Stoffe ausser dem Absorptionsband im sichtbaren Teil des Spektrums

Tabelle 1 [2]).
Spezifische Drehung in Graden bei Zimmertemperatur.
Me^{II}-Salze aus *d*-Oxymethylencampher und Nitrocampher.

Wellenlänge	Co^{II} *d*-oca [3])	Ni^{II} *d*-oca [4])	UO_2 *d*-oca [5])	*Cu d*-oca sauer [6]) in $CHCl_3$	in C_2H_5OH	*Cu d*-oca neutr. [7])	Co^{II} *d*-nica [8])
6840	+ 178	—	+ 70	—	—	—	—
6650	+ 185	+ 140	+ 84	—	—	— 119·7	+ 190
6450	+ 200 (mittel)	—	—	—	—	— 147·3	—
6250	+ 223	167	100	— 37·7	+ 87	— 156·6	+ 232
6100	+ 233	—	—	—	+ 98	— 128·9	—
5940	+ 247	200	122	— 18·3	+ 106	— 101	+ 276
5780	+ 268	—	—	—	—	—	—
5650	+ 286	235	145	+ 9·4	+ 120	— 55·3	324
5430	+ 333	280	175	+ 34	+ 140	— 18·4	370
5240	+ 358	322	221	+ 56·5	+ 146	0	432
5075	+ 412	355	267	+ 75·3	+ 160	positiv	456
4940	—	415	320	—	+ 170	—	—
4800	—	465	—	—	—	—	—
4690	—	515	—	—	—	—	—

[1]) Die Stoffe zeigen im Sichtbaren sämtlich ein Absorptionsband, gegen Violett zu steigt die Absorption bei allen mehr oder weniger stark von neuem an. Die Konzentrationen sind sämtlich in Volumenprozenten angegeben. Von einer Aufführung des gesamten Zahlenmaterials an dieser Stelle habe ich abgesehen und nur die korrigierten Mittelwerte angegeben.

[2]) Diese und die nächstfolgenden Tabellen enthalten einige der in den Figuren dargestellten Messungsreihen. Jeder der Stoffe ist mehrfach, zum Teil in verschiedenen Präparaten gemessen. Von einer ganz vollständigen Mitteilung aller Messdaten wurde abgesehen, da dieselben wenig Neues lehren. Messungen in anderen Medien ergaben, wo nichts besonderes bemerkt, ganz analoge Kurven.

[3]) Die Messung muss mittels einer grösseren Zahl frisch bereiteter Lösungen vorgenommen werden, mit einer Lösung sind selten mehr als 2 bis 3 Punkte zu messen, siehe Fig. 2 und 4, Konzentration einige Zehntel %.

[4]) Lösung von ½ bis 1%, siehe Fig. 2.

[5]) Fig. 2, Konzentration einige Zehntel bis 0·5%.

[6]) Fig. 3, Konzentration einige Zehntel bis 0·5%.

[7]) Fig. 3, Konzentration einige Zehntel bis 0·5%.

[8]) Fig. 2, Konzentration einige Zehntel bis 0·5%.

noch weitere im Ultraviolett besitzen, wie übrigens die entsprechenden freien Säuren und deren Alkalisalze auch. Der starke Anstieg der Drehung am violetten Ende des Spektrums ist daher wohl als ansteigender Ast der zum ultravioletten Bande gehörigen Cottonkurve aufzufassen. In der langwelligen Bande zeigen unsere Komplexsalze dagegen keinerlei Cottoneffekt. Dieser Befund steht in vollkommenem, aber wie mir scheint durchaus erklärlichem Gegensatze z. B. zu den

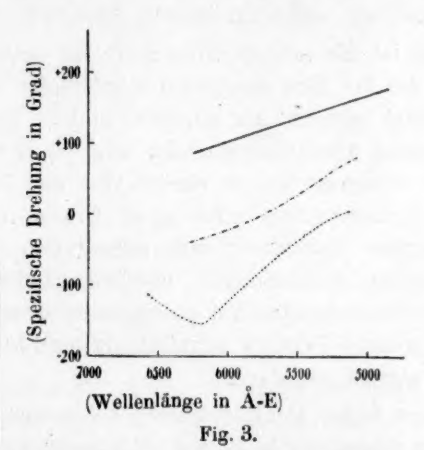


Fig. 3.

$[Cu\ d\text{-oca}_2\ (d\text{-}H\text{-oca})_2] \rightleftarrows [Cu\ d\text{-oca}_2] + 2\,d\text{-}H\text{-oca}.$

———— Saures *Cu*-Salz des *d*-Hydroxymethylencamphers in Äthylalkohol.
— · — · — Dasselbe Salz in Chloroform.
········ Neutrales *Cu*-Salz des *d*-Hydroxymethylencamphers in Chloroform.

Beobachtungen von Volk[1]) an den entsprechenden Laktaten. Betrachtet man nämlich die Formeln beider Stoffklassen:

$$\left(\begin{array}{c} H \\ | \\ CH_3-C-O-H \\ | \\ O=C-O \end{array}\right)_2 \text{Met.} \qquad \left(\begin{array}{ccc} & CH_3 & \\ & | & \\ CH_2- & C & -C=CHO \\ | & | & | \\ & C(CH_3)_2 & \\ | & | & | \\ CH_2- & CH & -C=O \end{array}\right)_2 \text{Met. 2aq}$$

Laktate — Oxymethylencampherate

1) Ber. **45**, 3744 (1912); hierher gehören aber auch die ganz analog gebauten Tartarate, Laktate, Sukrate usw., die Bruhat, loc. cit., Grossmann und Loeb, Zeitschr. d. Vereins d. deutsch. Zuckerindustrie 1908, 994, Gray, loc. cit., L. B. Olmstaedt, Phys. Rev. (I) **20**, 263 (1905) u. a. untersuchten, leider arbeiteten diese Forscher

so übersieht man sofort, dass im ersten Falle der das Metall enthaltende Nebenvalenzring auch das aktive *C*-Atom, und zwar beide in 1-3-Stellung enthält, im zweiten Falle nicht. In den Laktaten ist das Metallatom über den Hydroxylsauerstoff direkt an das asymmetrische *C*-Atom gebunden und somit an dessen Elektronensystem eng gekoppelt, bei unseren Komplexen ist dies offenbar unmöglich. Man erkennt, wie charakteristisch der Cottoneffekt mit derartigen konstitutiven Eigentümlichkeiten zusammenhängt; ähnliche Betrachtungen sind auch bei rein organischen Verbindungen anzustellen (siehe im letzten Abschnitt)[1].

Bemerkenswert ist die einzige Ausnahme im optischen Verhalten unserer Salzreihe, die bei dem neutralen Kupfersalze vorliegt. Dieses dunkelgrüne Salz zeigt nämlich als einziges, und im Gegensatze selbst zum sauren Kupfersalz, einen Cottoneffekt, wie Fig. 3 veranschaulicht. Das saure Salz ist übrigens bis zu einem von der Temperatur dem Medium und der Konzentration abhängigen Grade in Oxymethylencampher und neutrales dissoziiert, wie ausser den Rotationskurven noch Molekulargewichtsbestimmungen erwiesen haben[2]. Eine Bestimmung des Dissoziationsgrades auf polarimetrischem Wege ist zwar möglich, aber mit grossen Fehlern behaftet, da man kleine Differenzen grosser Zahlen verwerten muss.

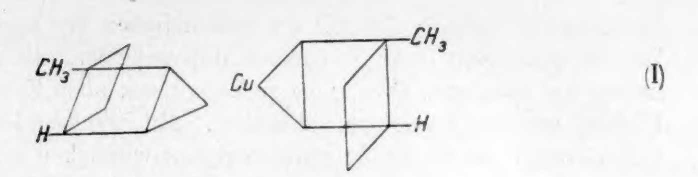
Man möchte aus diesen Beobachtungen schliessen, dass der Komplex $[Cu\,d\text{-oca}_2]$ im Gegensatz z. B. von $[Co\,d\text{-oca}_2\,2H_2O]$ total aktiv ist, d. h., dass also im ersteren auch das *Cu*-Atom Träger eines asymmetrischen (axialsymmetrischen) Elektronensystems ist, während in dem erwähnten Kobaltsalze ein solches am Metall fehlt. Eine solche Annahme ist durchaus möglich, wenn man beim Kupfer, das hier, wie auch in den Aminkomplexen, die Koordinationszahl 4 zeigt, tetraedrische Lagerung der Koordinationsstellen annimmt. Das Kupfersalz des racemischen Oxymethylencamphers wird dann eine Konfiguration (I) erhalten müssen, analog den Allenen, die ja ebenfalls optisch aktiv sein können (II).

---

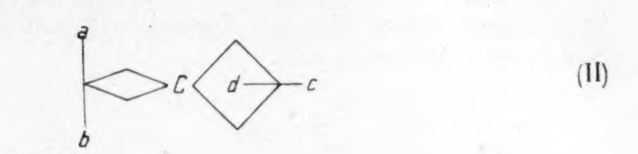
meist mit Gemischen von Säure, Metallsalz und Alkali, die Gemische verschiedener Komplexe enthielten. Bei derart chemisch wenig charakterisierten Systemen sind natürlich zahlreiche Komplikationen und scheinbare Widersprüche durchaus zu erwarten.

[1] Die Untersuchung innerer Komplexsalze optisch aktiver Säuren wäre von höchstem Interesse, es müssten einerseits z. B. α-, β-, und γ-Aminosäuren, andererseits auch der Einfluss der Stellung von aktivem *C*-Atom zum Metall studiert werden. Das Material ist freilich nicht leicht zu beschaffen, Versuche werden vorbereitet.

[2] Darstellung, Analysen usw. siehe J. Lifschitz, Rec. Trav. Chim. d. Pays-Pas, loc. cit.



(I)



(II)

(III)

Das Kupfer kann also ein asymmetrisches Elektronensystem tragen. Zu der so entstandenen Aktivität können, wie in unserem Falle, weitere durch die koordinierte Gruppe veranlasste hinzukommen; Antipode des *d*-Oxymethylencamphersalzes ist das *l*-oca-Salz.

Anders beim Diaquo-di-oca-Salze, dem wir aus Wahrscheinlichkeitsgründen Transkonfiguration zuschreiben müssen [Formel (III)]. Liegt rac-oca vor, so ist keine Spaltbarkeit, wie bei Praseosalzen allgemein, zu gewärtigen.

Optisch aktive Kupferkomplexe mit inaktiven Komponenten, wie wir sie danach postulieren müssten, sind bisher niemals beschrieben, aber wohl auch kaum jemals gesucht worden. Versuche in dieser Richtung bleiben jedenfalls abzuwarten, ehe man zu einer Diskussion der Stereochemie von Kupfersalzen schreitet[1]).

Die Messungen an den Kobaltosalzen begegneten insofern einigen Schwierigkeiten, als diese Salze sehr rasch, auch in Chloroformlösung, einer eigentümlichen Umwandlung anheimfallen. Die schöne rote Lösung färbt sich bald oliv und schliesslich dunkelgrün und zeigt dann eine qualitativ ganz analoge Rotationskurve wie das später zu be-

[1]) Man müsste zunächst Komplexe der Form $\left[Cu\,\begin{matrix}R_1R_3\\R_2R_4\end{matrix}\right]$ darstellen, deren Spaltung zu versuchen wäre.

handelnde Kobaltisalz (Fig. 4). Da sich indessen die beiden Rotationskurven quantitativ sehr bedeutend unterscheiden, so muss offenbar neben der spontanen Oxydation zu Kobaltisalz noch Zersetzung[1]) oder Bildung anderer Komplexe statthaben. Mit wachsender Verdünnung der Lösungen steigt die Umwandlungsgeschwindigkeit an.

Auf Fig. 4 sind die Rotationen des *d*- und *l*-oca-Kobaltosalzes sowie ihrer umgewandelten Lösungen eingezeichnet, man erkennt, dass beide Salze wahre Antipoden sind.

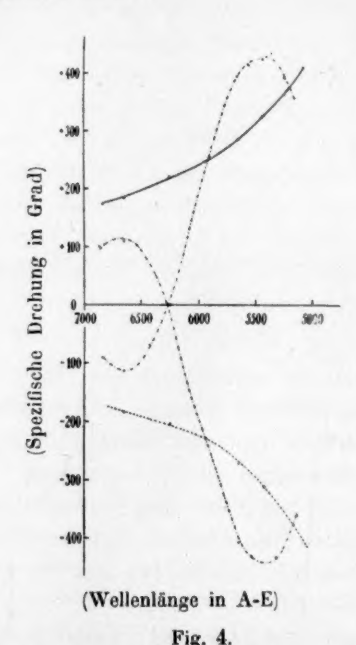


Fig. 4.

——— Kobaltosalz des *d*-Oxymethylencamphers } rote Lösungen in $CHCl_3$.
········· Kobaltosalz des *l*-Oxymethylencamphers } rote Lösungen in $CHCl_3$.
—·—·— Dieselben Salze nach erfolgter Veränderung, grüne Lösungen in $CHCl_3$.
(Das Umwandlungsprodukt des *d*-Salzes dreht im Rot positiv.)

(Zur Darstellung der reinen Kobaltosalze fällt man dieselben, wie früher mitgeteilt, mit viel wässerigem, verdünntem Natriumacetat aus der wässerig alkoholischen Mischlösung von Kobaltchlorür und Oxymethylencampher, saugt ab, wäscht mit viel destilliertem Wasser und presst scharf ab, um Mineralsalz zu entfernen. Hierauf kocht man, ohne Rücksicht auf Verluste, mit einer reichlichen Menge Alkohol aus, um oca zu entfernen. Die Salze hinterbleiben als schöne rote bis orangerote Kristallpulver, die im Vakuum über Schwefelsäure und Kali getrocknet werden.)

[1]) Anmerkung bei der Korrektur: Diese hat sich inzwischen an lange aufbewahrten Lösungen in der Tat feststellen lassen.

VI. Komplexe dreiwertiger Metalle. Von diesen wurde das Aluminium, Kobalti- und Chromisalz des Oxymethylencamphers untersucht, die sich sämtlich durch ausserordentlich hohe Drehungswerte auszeichnen (Fig. 5 und Tabelle 2). Besonders auffällig ist die ganz enorme Drehung des farblosen Aluminiumsalzes, die im Blau von der Grössenordnung 10000 (molekular) wird, ein Wert, der sonst und speziell bei farblosen Salzen, wohl kaum anzutreffen ist. Der Gedanke dass

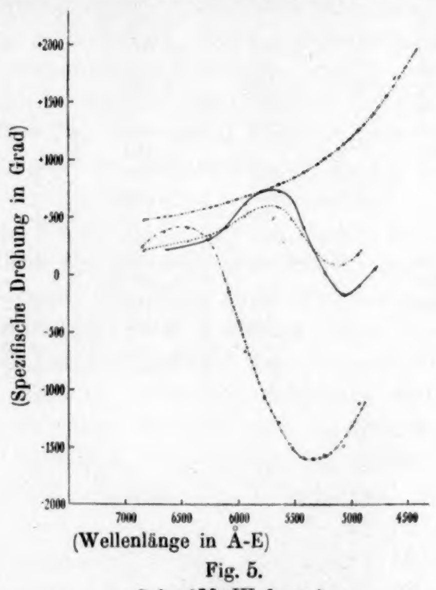


Fig. 5.

Salze [*Met* III *d*-oca$_3$].

——— Chromisalz in Benzol, dichroitisch grün-rötlich.

········· Chromisalz in Methylalkohol, dichroitisch grün-rötlich.

—·—·— Kobaltisalz in Alkohol (im Massstab 1/2), tiefgrün.

—··—··— Aluminiumsalz in Alkohol, farblos.

hier ein analoger Fall vorliegt wie bei den farblosen Platesalzen Smirnoffs, liegt nahe genug. Eine totale Aktivität des Aluminiumkomplexes könnte diese ungewöhnliche Rotation befriedigend erklären, in unserem Salze läge dann der erste optisch aktive Aluminiumkomplex vor, doch scheint mir hierfür die Drehung unseres Salzes allein noch nicht genügend beweisend.

Man findet im übrigen auch bei unseren Salzen die oft beobachtete Tatsache wieder, dass der Drehungswert eines Komplexes um so höher ist, je gleichartiger die koordinierten Gruppen sind (je symmetrischer also scheinbar das Molekül aufgebaut ist).

Tabelle 2.
Spezifische Drehungen wie Tabelle 1.
d-Oxymethylencampher und seine Salze mit Me^{III}.

Wellenlänge	Co^{III} [1]	Cr^{III} in C_6H_6	Cr^{III} in C_2H_5OH	Al [2]	*d*-oca [3] in C_2H_5OH
6840	+ 465	—	+ 218·5	+ 475	+ 136
6650	+ 742	+ 215	+ 256·5	+ 499	+ 146
6450	+ 800	—	+ 294·5	—	—
6250	+ 564	+ 311	+ 342	+ 581	+ 170
6100	− 316	—	+ 427·5	—	—
5940	− 1310 (mittel)	+ 622	+ 503	+ 675·8	+ 193
5780	− 2148	—	—	—	—
5650	− 2670	+ 730	+ 589	+ 779·5	+ 213
5540	− 3020	—	+ 484	—	—
5430	− 3168	+ 407	+ 361	+ 892·8	+ 240
5330	− 3178	—	+ 218·5	—	—
5240	− 3138	+ 24	+ 133	+ 1011·8	+ 266
5150	—	—	+ 114	—	—
5075	− 2970	− 155·5	+ 95	+ 1138·6	+ 292
5000	− 2623	—	+ 137·8	—	—
4940	− 2227·5	− 84	+ 180	+ 1271	+ 318
4800	—	+ 59·8	+ 204 ?	+ 1413	+ 345
4690	—	—	—	+ 1566·7	+ 375
4580	—	—	—	+ 1730	+ 402

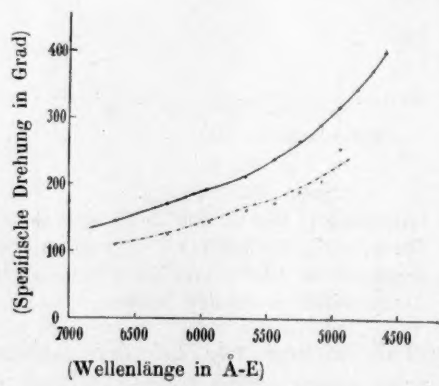


Fig. 6.
d-Oxymethylencampher.
——— In Äthylalkohol
—·—·— In Benzol
(etwa 1% Lösung).

[1] Co^{III} und Cr^{III} in sehr verdünnter Lösung noch recht gut zu messen, vgl. Fig. 5 (wenige Zehntel %).

[2] In Lösungen von 0·5 bis 1%, Fig. 5.

[3] In 1% Lösung; in C_6H_6 ist die Drehung kleiner. Für alkoholische Lösung gibt Pope, C. (I), 2030 (1913), $[\alpha]_D^{20} = 198 \rightarrow 187°$ (Fig. 6).

Die Rotationskurve des Kobaltisalzes ist vollkommen analog derjenigen des aktiven Kaliumkobaltioxalates[1]), das seine Aktivität nur einem am Kobaltatom haftenden asymmetrischen Elektronensystem verdanken kann. Überdies haben wir nachgewiesen, dass Oxymethylencampher einem farbigen Komplex durchaus keinen Cottoneffekt aufprägt. Zieht man noch die Betrachtungen des III. Abschnittes heran, so erkennt man, dass unser Salz total aktiv sein dürfte und die partiell asymmetrische Synthese sich somit auch in der Hexacidoreihe vollziehen kann. Bemerkenswert ist, dass ein Salz analoger Rotationsdispersion auch bei der spontanen Oxydation des relativ normal drehenden Kobaltosalzes entsteht.

Dagegen zeigt das Chromisalz des Oxymethylencamphers einen völlig anderen Verlauf der Rotationskurve als das entsprechende Trioxalosalz[1]). Diese polarimetrische Verschiedenheit geht nicht auf grobe Unterschiede des Molekülbaues zurück, denn besondere, nach der kryoskopischen und ebullioskopischen Methode ausgeführte Molekulargewichtsbestimmungen schliessen einen mehrkernigen Aufbau unseres Salzes aus. Hinsichtlich der Lichtabsorption werden sich unsere Salze wohl auch kaum grundsätzlicher unterscheiden lassen als die entsprechenden Oxalate. Nun sind allerdings auch Kaliumtrioxalokobaltiat und -chromiat polarimetrisch quantitativ recht verschieden, überhaupt verhalten sich dreiwertiges Kobalt und Chrom, wie wir noch bemerken werden, oft in optischer Hinsicht recht verschieden.

VII. Eine Durchmusterung der bisher hinsichtlich ihrer Rotationsdispersion untersuchten Komplexe des dreiwertigen Kobalts und Chroms (von anderen Metallen, die farbige Komplexe liefern sind nur einige ganz wenige Eisen-, Iridium- und Rhodiumsalze anzuführen), liefert noch wenig allgemeiner interessante Gesichtspunkte. Hierzu ist auch das Material noch zu gering. Ausser den bereits erwähnten[2]) und den im vorliegenden untersuchten Stoffen sind bisher die Trimalonatoverbindungen[3]) und eine Reihe von zum Teil sehr interessanten Tetramminsalzen[4]) durchgemessen worden, nämlich:

---

1) Die betreffenden Rotationskurven siehe bei Lifschitz und Rosenbohm, loc. cit., F. M. Jaeger, loc. cit., auch bei den Trioxalosalzen beider Metalle sind spektroskopisch engere Analogien festzustellen als polarimetrisch.

2) A. Werner, loc. cit.

3) F. M. Jaeger, Rec. Trav. Chem. d. Pays-Bas **38**, 171.

4) J. Lifschitz und E. Rosenbohm, loc. cit.

$\left[\begin{matrix}Cl\\SCN\end{matrix} Co\, en_2\right]$ [1], $[(NO_2)_2\, Co\, 2\, l\text{-}pn]$ [2], d u. $l \left[(NO_2)_2\, Co \begin{matrix}d\text{-}pn\\l\text{-}pn\end{matrix}\right]$ [2],

$[en_2\, Co\, ((CH_3CO)_2CH)]$ [3], $\left[\begin{matrix}SCN\\NH_3\end{matrix} Co\, en_2\right]$ [4], $[(NH_3)_2\, Co\, en_2]$ [4],

$\left[\begin{matrix}H_2O\\Cl\end{matrix} Co\, en_2\right]$ [5], $\left[\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix} Co\, en_2\right]$ [5], $\left[\begin{matrix}NO_2\\NH_3\end{matrix} Co\, en_2\right]$ [6],

$\left[\begin{matrix}NO_2\\SCN\end{matrix} Co\, en_2\right]$ [6], $[Cl_2\, Co\, en_2]$ [7] $\left[\begin{matrix}Br\\NO_2\end{matrix} Co\, en_2\right]$ [7],

hierzu kommen noch die Dodekamminhexosalze Werners der Formel:

$$\left[Co \left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\!\!>\!Co\,(NH_3)_4\right\}_3\right] X_6.$$ [8]

im ganzen etwa 16 bis 20 Salzreihen. Bemerkenswert ist indessen, dass, soweit das Material reicht, durchweg der Cottoneffekt in beiden langwelligen Banden zugleich auftritt. Dies zeigt sich entweder (in einigen Fällen) im Auftreten gesonderter Maxima, oder, sehr viel häufiger, in einem vollkommen unsymmetrischen Verlauf der Rotationskurve, der nur durch Überlagerung zweier Cottonkurven erklärt werden kann [9]. Die Elektronengattungen, die die beiden langwelligen Banden der Kobalt- und Chromkomplexe — sehr wahrscheinlich auch derjenigen anderer Schwermetalle — veranlassen, müssen also in sehr engen Beziehungen zueinander stehen.

Andererseits können die beiden betrachteten Banden, wie die spektroskopische und photochemische Erfahrung lehrt, nicht auf ein und dieselbe Elektronengattung zurückgehen. Denn, wie wir in früheren Untersuchungen zeigten [10]) und durch Beobachtung unabhängiger Unter-

---

1) W. Tupizina, Diss., Zürich 1915.

2) Hürlimann, Diss., Zürich 1918.

3) W. Karrer, Diss., Zürich 1919.

4) von Arx, Diss., Zürich 1919.

5) Fischlin, Diss., Zürich 1919.

6) I. Wilbuschewitsch, Diss., Zürich 1919.

7) Dätwiler, Diss., 1919. Die meisten dieser, auf Veranlassung von A. Werner durchgeführten Arbeiten sind nicht anderweitig veröffentlicht worden.

8) A. Werner, Ber. d. d. chem. Ges. **47**, 3087 (1914).

9) Vgl. Bruhat, loc. cit.

10) J. Lifschitz und E. Rosenbohm, I. und II. Mitteilung, loc. cit. Y. Shibata, Journ. Imperial College of Sciences Tokyo, mehrere Arbeiten.

sucher vollauf bestätigt wird, werden die beiden Banden durch Veränderungen innerhalb des Komplexes in sehr verschiedenem Ausmass beeinflusst. Bei gegebenem Zentralatom ist das kurzwelligere Band viel stärker von der Natur der koordinierten Gruppen abhängig als das langwelligere, das seinerseits besonders starke Abhängigkeit von der Natur des Zentralatomes zeigt. Man muss daraus schliessen, dass beide Banden auf verschiedene, wenn auch gewiss voneinander nicht unabhängige Elektronengattungen zurückzuführen sind.

Zu dem gleichen Schlusse drängt die photochemische Beobachtung. Vranek zeigte, dass die Photolyse des Kaliumkobaltioxalates nur durch Licht, das in der kurzwelligen Bande (Maximum bei 4260 Å. E.) absorbiert wird, hervorgerufen wird, ähnliches gilt beim Ferrioxalat. Das chromoxalsaure Kalium erleidet, wie wir fanden, im Gegensatz zu den erwähnten Analogen, weder durch sichtbares noch durch langwelliges ultraviolettes Licht eine merkliche Photozersetzung. Umgekehrt erwies sich, in noch nicht abgeschlossenen Versuchsreihen, das Triäthylendiaminchromichlorid als ungemein empfindlich gegen blaues und violettes, weniger gegen ultraviolettes Licht. Bemerkenswerterweise ist hier das entsprechende Kobaltisalz wesentlich photostabiler[1]).

Ist auch die Photochemie derartiger Komplexe, die so interessante Einblicke verspricht, noch viel zu wenig durchforscht und ist es auch z. B. noch unbekannt, wie spektrale Empfindlichkeit und Art des photolytischen Zerfalls zusammenhängen[2]), so scheint es doch ziemlich sicher, dass Absorption in den beiden langwelligen Banden unserer Salze zu recht verschiedenen photochemischen Wirkungen führt. Dies ist aber auch nur dann verständlich, wenn die betrachteten Banden auf verschiedene Elektronenarten zurückgehen.

So verlockend es erscheinen mag, die bisherigen Erfahrungen durch ein einheitliches Bild zu erklären, etwa unter Heranziehung von Vorstellungen wie sie R. Ladenburg[3]) entwickelt hat, eine Durchführung derartiger Theorien erweist sich als unmöglich, wenn man nicht allzuoft den Boden der experimentellen Erfahrung verlassen will. Dies gilt auch dann, wenn man etwa die Ladenburg-Kosselschen Anschauungen durch mögliche Vorstellungen über die Natur der Neben-

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **23**, 336 (1917); Lifschitz und Rosenbohm, loc. cit. Weitere Literatur daselbst und z. B. bei Plotnikow, Photochemie (Leipzig 1922).

[2]) Es wäre z. B. möglich, dass Photolyse unter Zerfall des Komplexes in der langwelligen, solche unter Zersetzung der koordinierten Gruppen in der kurzwelligeren Bande erfolgte.

[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 268 (1920).

valenzen erweitert[1]). Vorläufig bleibt nur die Feststellung, dass die beiden langwelligen Absorptionsbanden auf zwei verschiedene, aber einander gekoppelte Elektronensysteme zurückgehen müssen, die beide einer asymmetrischen Anordnung fähig sind. Cottoneffekt in der einen, wird dann einen solchen in der anderen Bande zur Folge haben. Es ist sehr wohl möglich, dass diese beiden Elektronensysteme zwei Elektronenschalen des Zentralatoms darstellen. Jedenfalls muss aber bei aktivem Komplex das Zentralatom ein asymmetrisches Elektronensystem tragen, denn der einmal aktive Komplex kann, auch wenn die koordinierten Gruppen inaktiv sind, durch chemische Reaktionen in andersgebaute übergeführt werden, ohne seine Aktivität zu verlieren, er zeigt Cottoneffekt in denjenigen Banden, die zweifellos auf das Metall zurückgehen[2]). Aktivität, die auf solche der koordinierten Gruppen zurückgeht, ist charakteristisch von der des Metalles zu unterscheiden und das gesamte polarimetrische wie stereochemische Verhalten ist nur unter dieser Voraussetzung zu erklären[3]). Wenn daher auch zweifellos in manchen bekannten Fällen angenommen werden muss, dass das asymmetrische, Aktivität bedingende Elektronensystem sich auf das Gesamtmolekül verteilt [Fälle wahrer Molekülasymmetrie[4])], so ist doch bei unsern Schwermetallkomplexen ein bestimmtes, nämlich das Zentralatom als Träger des aktivierenden Systems zu erkennen.

VIII. Rein organische Verbindungen. Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei anorganischen Komplexen ist das in der Literatur angehäufte Messungsmaterial über die Rotationsdispersion organischer Verbindungen so ausgedehnt, dass eine kritische Sichtung und Durcharbeitung desselben wichtiger erscheint als die Mitteilung einiger neuer Beobachtungen. Eine solche Bearbeitung muss aber einem besonderen Referat vorbehalten bleiben. Immerhin mögen an dieser Stelle einige Versuchsdaten angefügt werden, die bei Gelegenheit der dargelegten

[1]) Der einzige Unterschied zwischen den Haupt- und Nebenvalenzen Werners besteht, nach den gegenwärtigen Erfahrungen, darin, dass letztere niemals ionogen werden können, also keinem Elektronenaustausch entsprechen können. Vermutlich werden sie, wie homöopolare Bindungen durch gleichzeitige Bindung eines Oberflächenelektrons an zwei Atome zuwege gebracht. Es ist aber viel zu wenig beachtet worden wie weitgehend beide Valenzarten doch wesensgleich sind.

[2]) Besonders schön ist der Fall des Neodymweinsäurekomplexes von Gray, loc. cit. in dieser Hinsicht.

[3]) Zur Beurteilung des polarimetrischen Verhaltens vgl. besonders Bruhat, loc. cit. Ann. d. Physik.

[4]) So bei manchen organischen Stoffen, vgl. Jaeger, Principle of Symm. loc. cit.

Studien gewonnen wurden und die ganz analogen Verhältnisse in der organischen Reihe illustrieren.

Fig. 7 gibt die Rotationskurve des gelben Campherchinons, die einen ausgesprochenen Cottoneffekt im Blauviolett aufweist. Zugleich bemerkt man, dass interessanterweise dieses *d*-Campherderivat links dreht, es ist also auch danach durchaus möglich, in manchen der Absorptionsbanden von Komplexen der *d*-Campherreihe negative Rotationskonstanten anzunehmen. Der Chromophor unseres „Chinons" liegt in der *CO-CO*-Gruppe, die in direkter Bindung mit den beiden asymmetrischen *C*-Atomen steht, der Cottoneffekt war also zu erwarten. Zur Messung wurden zwei auf verschiedenen Wegen hergestellte, sorg-

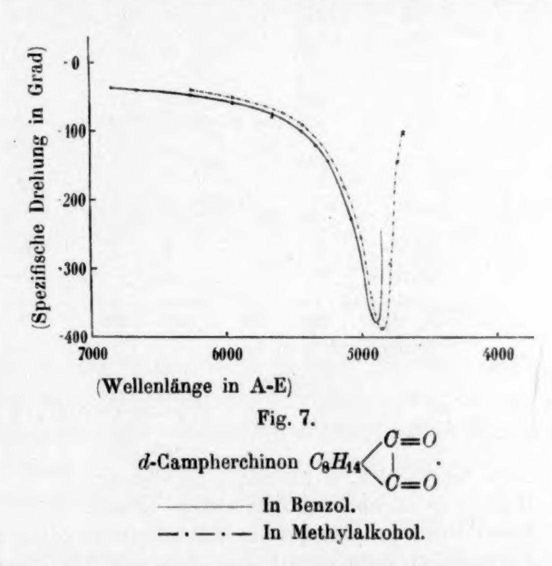


Fig. 7.

d-Campherchinon $C_8H_{14}<\begin{matrix}C=O\\ |\\ C=O\end{matrix}$.

———— In Benzol.

—·—·— In Methylalkohol.

fältig umkrystallisierte und sublimierte Präparate, die scharf bei 198° schmolzen, verwendet. Die gefundenen Werte für $[\alpha]_D$ differieren merkwürdigerweise erheblich gegen einen gelegentlich angegebenen Wert[1]), der wohl nur durch zufälligen Beobachtungsfehler erklärt werden kann.

Im Gegensatz zu diesem Chinon zeigt dessen Hydrazon, wie die Fig. 8 lehrt, trotz seiner Farbe keinen Cottoneffekt. Dies gilt sowohl von einer nach Betti[2]) hergestellten und gereinigten Probe, die aus

[1]) Armstrong und Robertson, Soc. **87**, 1272 (1905): M_D in $CHCl_3 = -175°$, in $CH_3OH - 84$, in $C_6H_6 - 188°$, letzteren Wert können wir nicht bestätigen.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1995 (1899).

gelben, bei 177 bis 178° schmelzenden Kriställchen bestand, als auch von einer aus reinem Phenylhydrazin und Chinon erhaltenen, schwächer farbigen. Auch die stets farbigen (orange bis roten) Lösungen des Stoffes in Säuren zeigen keinen Cottoneffekt. Die mitgeteilten Daten beziehen sich auf je ein Präparat nach Betti und aus Chinon gewonnen.

Nach Forster[1]) besteht das Hydrazon in zwei stereoisomeren Formen, von denen das Bettische Präparat ein Gemisch darstellt,

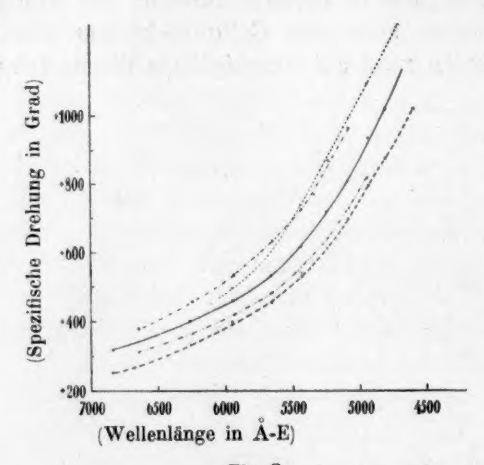


Fig. 8.

d-Campherchinonphenylhydrazon $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C=N-NHC_6H_5\\ |\\ C=O\end{array}\right.$.

— — — — Nach Betti bereitet, in Alkohol, gelbe Lösung.
———— Dasselbe in alkoholischer HCl, rötliche Lösung.
········· Dasselbe in konz. alkoholischer HCl, violett-stichig-rote Lösung.
—··—··— Aus Campherchinon bereitet in Alkohol, mattgelbe Lösung.
—·—·— Dasselbe in alkoholischer HCl, tiefgelbe Lösung.

möglicherweise kommen ihnen aber meines Erachtens die Formeln zu:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C=N-NHC_6H_5\\ |\\ CO \quad \text{hell bis ungefärbt}\end{array}\right. \qquad \text{I.}$$

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CHN=N.C_6H_5.\\ |\\ CO \quad \text{gelb}\end{array}\right. \qquad \text{II.}$$

1) Forster und Zimmerli, C. 1911 (II) 145, 1416.

Tabelle 3.

Spezifische Drehungen wie Tabelle 1 und 2.

Rein organische Verbindungen.

Wellen-längen	*d* Campherchinon [1]		Isonitrosocampher [2]		Campherchinonphenylhydrazon [3]		
	in CH_3OH	in C_6H_6	in Alkohol	in Alkohol + KOH	Ia nach Betti neutrale	Ib starke saure Lösung	II aus Campherchinon bereitet
6850	—	− 38	—	—	242	—	—
6680	—	− 41	146·9	245	271	—	317
6260	− 42·7	− 48	—	275·5	335·7	400	367·7
5940	− 53	− 60·8	192·6	316	400	500	424·8
5660	− 80	− 75	222	359	457	600	456·5
5430	− 85	− 100	240·8	400	535·7	740	546
5240	− 122·6	− 144	—	449	614	900	646·7
5080	− 181	− 227	291·4	489	700	1000	735·4
5000	− 256	—	—	—	—	—	—
4930	− 341	− 368	318	567	800	1100	824
4860	− 389	—	—	—	—	—	—
4800	− 293·7	− 240	351·7	—	880	[1140]	—
4740	− 144	—	—	—	—	—	—
4690	− 102	—	—	—	920	1280	—
4590	—	—	—	—	1030	1500	—

I. ist als echtes Hydrazon in reinem Zustand farblos, II. als Azokörper farbig; und zwar liegt der Chromophor in der Azogruppe [4]) also in keiner direkten Bindung an die asymmetrischen *C*-Atome. Hält man an der Formulierung dieser Stoffe als Stereoisomerer fest, so sind ihre Formeln mindestens wie folgt aufzulösen:

---

[1]) Die Konzentrationen, die bei den zahlreichen einzelnen Messungsreihen verwendet wurden, betrugen etwa 0·2 bis 0·6 %, siehe Fig. 7.

[2]) Forster, C. **1913** (II) gibt Schmelzpunkt 152° und $[\alpha]_D$ in $CHCl_3 = +197°$
in 2 % $NaOH$ $[\alpha]_D = +288°$
Die von mir untersuchten Lösungen (Fig. 9) waren etwa 1 %ig.

[3]) Forster und Zimmerli geben für ihre stereoisomeren Formen an:
α Schmelzpunkt 183 bis 190° je nach Erhitzen, $[\alpha]_D = +431$ schwachfarbig
β „ 36° „ „ „ $[\alpha]_D = +375$ gelb
C. **1911** (I) 145, 1416.

Vgl. Fig. 8, die Konzentrationen waren durchschnittlich 0·2 %, die Absorption wurde spektroskopisch festgestellt, man erkennt ein Band im blaugrün bzw. blau bei den gelben, im grün bei den roten Lösungen.

[4]) A. Hantzsch und J. Lifschitz, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 3011 (1912).

$$C_8H_{14}\langle{}^{C=N\diagup NHC_6H_5}_{CO}$$

hell bis farblos, trans-Form

$$C_8H_{14}\langle{}^{C=N}_{CO}\rangle NHC_6H_5$$

gelb, cis-Form, konjugiert.

Der Chromophor der cis-Verbindung liegt in dem Nebenvalenzring.

Keinen Cottoneffekt zeigen auch, wie der farblose Isonitrosocampher selbst, dessen farbige Salze, deren Chromophor, wie in früheren Arbeiten dargelegt wurde [1]), in der durch Nebenvalenzbeanspruchung modifizierten NO-Gruppe zu suchen ist (Fig. 9), allerdings hätte hier

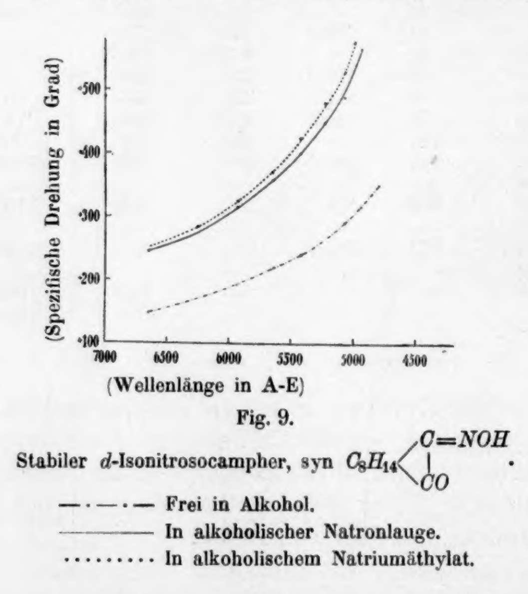


Fig. 9.

Stabiler d-Isonitrosocampher, syn $C_8H_{14}\langle{}^{C=NOH}_{CO}$.

— · — · — Frei in Alkohol.

———— In alkoholischer Natronlauge.

········ In alkoholischem Natriumäthylat.

die Messung bis ins kurzwelligere Violett durchgeführt werden sollen. Von besonderem Interesse wäre die Untersuchung des von L. Claisen beschriebenen Oximhydrazons III gewesen, es gelang mir jedoch bisher nicht, dasselbe in kristallisiertem Zustande zu erhalten. Man erhielt immer nur ein Produkt, das alle von Claisen angegebenen Reaktionen zeigte, aber in keiner Weise zum Erstarren zu bringen war.

$$C_8H_{14}\langle{}^{C=N-NHC_6H_5.}_{C=NOH} \qquad \text{III.}$$

[1]) Siehe J. Lifschitz, Die Änderungen der Lichtabsorption bei der Salzbildung. Stuttgart 1914. Siehe auch J. Lifschitz und Kritzmann, Ber. d. d. chem. Ges. **50**, 1719 (1917); J. Lifschitz, Ber. d. d. chem. Ges. **55**, 1619 (1922).

Eine ausführliche Diskussion der Rotationsdispersion bei organischen Verbindungen wird, wie erwähnt, später erfolgen. Es wird gezeigt werden, dass auch bei diesen die Beziehungen zwischen Rotation und Absorption sowohl bei der Analyse der Spektren, als bei der Untersuchung von Aktivitätsproblemen angewandt werden kann. Vorläufig mag vor allen Dingen auf die Arbeiten von L. Tschugaeff[2]) und seiner Mitarbeiter verwiesen werden, in denen ein grösseres Material auch diskutiert wird, sowie in neuerer Zeit diejenigen von H. Rupe, die jedenfalls interessante Versuchsreihen enthalten, über deren Interpretation noch zu sprechen sein wird.

Zusammenfassung.

1. Als Vorbedingung für das Auftreten optischer Aktivität ist die Anwesenheit eines Systems von mindestens vier gekoppelten Elektronen, das nur axiale Symmetrie besitzt (asymmetrisches Elektronensystem) anzusehen. Dieses System kann von einem einzigen oder mehreren Atomen des betrachteten Moleküls getragen werden, im ersten Falle darf das Trägeratom als „asymmetrisches" Atom bezeichnet werden.

2. Zwischen Absorption und Cottoneffekt bestehen enge Beziehungen. Cottoneffekt ist in denjenigen Banden zu erwarten, die auf Elektronen des „asymmetrischen", besser axialsymmetrischen, erwähnten Systems zurückgehen.

3. Ein aktives Molekül kann mehrere derartige Elektronensysteme enthalten, die Rotationsdispersion kann dann, infolge „innerer Superposition" (Tschugaeff) anomalen Charakter besitzen.

4. Die Beziehungen zwischen Rotationsdispersion und Absorption bez. der Zirkulardichroismus in den Absorptionsbanden aktiver Stoffe, können einerseits für die Analyse der Absorptionsspektren, andererseits für die Behandlung stereochemischer Probleme erfolgreich herangezogen werden, wie im einzelnen dargetan wird.

5. Es werden eine Reihe von Schwermetallkomplexen und rein organischen, stark absorbierenden Stoffen auf ihre Rotationsdispersion untersucht. Die erhaltenen Resultate werden im Zusammenhange mit spektroskopischen, photochemischen und stereochemischen Erfahrungen diskutiert.

---

1) Siehe besonders: Tschugaeff und Ogorodnikow, Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 503 (1910); **85**, 481 (1913).

6. Beim Aufbau an sich spaltbarer Komplexe unter Verwendung aktiven Ausgangsmaterials ergeben sich vielfach „partiell asymmetrische“ Synthesen, deren Bedeutung und Wesen besprochen wird.

Vorstehende Untersuchungen wurden im Anorganisch-Physikalisch-Chemischen Laboratorium der Ryks-Universität Groningen ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, dessen Direktor, Professor F. M. Jaeger, der mir die Mittel des Institutes zur Verfügung stellte, auch an dieser Stelle zu danken. Mehreren Kollegen bin ich für freundliche Unterstützung durch Kontrollablesungen usw. bestens verpflichtet.

Groningen, Anorgan. Chem. Lab. d. Ryks-Universität.
Dezember 1922.

Neuere Adsorptionsberechnungen.

Von

L. Berényi.

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 3. 23.)

Vor einiger Zeit habe ich hier die Polanyische Theorie der Adsorption einer Prüfung unterzogen, wobei das gesamte seinerzeit vorhandene Material durchgerechnet wurde[1]. Seither ist eine Anzahl neuerer Messungen veröffentlicht worden, und es sollen daher nun auch diese nachfolgend verarbeitet werden.

Das neuere Material ist von verschiedenen Seiten interessant. Am wichtigsten sind für uns die Messungen von McGavack jr. und Patrick über Adsorption von SO_2 am Gel der Kieselsäure[2]. Vor allem, weil sie zum Teil eine Wiederholung und hiermit direkte Kontrolle älterer Messungen[3] von Patrick sind, die in meiner oben zitierten ersten Arbeit verwertet wurden und es nun interessant ist, nachzuprüfen, ob die seinerzeit gefundenen Abweichungen von der Theorie sich durch die Kontrolle als reell erweisen. (Wir werden sehen, dass dies nicht der Fall ist.)

Die Patrickschen Messungen sind auch insofern von besonderem Wert, weil sie sich über einen erheblichen Messbereich (von $T = 193$ bis $T = 373$; $p = 0{\cdot}013$ bis $p = 72$ cm) erstrecken. Hervorzuheben ist auch, dass alle diese Messungen unterhalb der kritischen Temperatur gemacht sind, wodurch eine eingehende Prüfung der Polanyischen Theorie unterhalb der kritischen Temperatur ermöglicht wird, wozu bisher nur wenig Anhaltspunkte verfügbar waren.

---

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **94**, 628 (1920).

2) Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 946 (1920).

3) Diss., Göttingen 1914.

Die nachfolgend ebenfalls zu besprechenden Messungen von Davidheiser und Patrick über NH_3-Adsorption an SiO_2-Gelen[1]) sind von ähnlichem Standpunkte aus interessant. Auch diese Adsorption ist von Patrick in seiner zitierten Dissertation gemessen worden, doch hielt er die seinerzeit gemessenen Werte selbst für unzuverlässlich — auch vom Standpunkt der Theorie konnten sie unmöglich richtig sein. Wir werden sehen, dass die neuen Messungen dagegen in guter Übereinstimmung zur Theorie stehen.

Zur Besprechung gelangen ferner noch in der Folge die Messungen von Berl und Andress[2]) über Adsorption einer Reihe von Dämpfen (Äther, Benzol, Aceton, Methylalkohol, Äthylalkohol und Tetrachlorkohlenstoff) an aktiver Kohle. Dieses Material ist schon an anderem Orte[3]) theoretisch kurz beleuchtet worden, hier soll es nun eingehender und von anderer Seite betrachtet werden. Der Messbereich ist hier kleiner als bei Patrick und Mitarbeitern. Nur Äther ist eingehend untersucht worden und zwar von 10° zu 10° zwischen 0° und 100° C. von $p = 0{\cdot}9$ mm bis $p = 102$ mm, bei den anderen Stoffen liegen wenigere Bestimmungen vor. Doch auch diese Daten gewinnen Bedeutung dadurch, dass sie sich auf den Bereich unterhalb der kritischen Temperatur beziehen.

Zur Durchrechnung dieses Materials wurde das nachfolgend beschriebene Rechenverfahren verwendet, welches sich für Berechnung von Dampfadsorptionen auch in den leider allzu häufigen Fällen gut eignet, wo die Zustandsgleichung des Adsorbendums nicht ausreichend bekannt ist, wie es auch in den zu besprechenden Beispielen der Fall ist.

Die Angaben der Zustandsgleichung, die man zur Berechnung von Dampfadsorptionen benötigt, sind folgende: Dichte der Flüssigkeit bei den in Betracht kommenden Temperaturen und Drucken (etwa 1 bis 1000 Atm.), Dichte des Dampfes bei verschiedenen Temperaturen und Drucken bis zum Sättigungsdruck. Diese Daten benötigt man, um der Abweichung von dem vereinfachten Schema der Adsorption, wie es sich für inkompressible Flüssigkeiten bei $T = 0$ ergeben würde, Rechnung zu tragen. Es handelt sich um Korrekturgrössen, die allerdings bei Annäherung an die kritische Temperatur in Nachbarschaft derselben sehr rasch anwachsen und überwiegend werden.

---

1) Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 1 (1922).
2) Zeitschr. f. angew. Chemie **34**, 369, 377 (1921).
3) Zeitschr. f. angew. Chemie **35**, 257 (1922).

Als Folge des Theorems der übereinstimmenden Zustände sind nun diese Korrekturen bei übereinstimmenden Temperaturen merklich gleich. Allerdings ist dabei angenommen, dass die charakteristische Kurve (welche die Abhängigkeit des Adsorptionspotentials vom Adsorptionsvolumen angibt) für verschiedene Stoffe annähernd gleich ist, was nach bisherigen Erfahrungen mit ausreichender Annäherung erfüllt ist.

Auf dieser Grundlage sind die Korrekturen zahlenmässig berechnet und tabellarisch zusammengestellt worden. Diese Tabellen, die nachfolgend mitgeteilt sind, bilden die Grundlage unseres Rechenverfahrens.

Rechenverfahren.

Unsere Aufgabe ist die Berechnung der charakteristischen Kurve (Potential ε pro Mol des Adsorbierten, als Funktion des Volumens, φ der adsorbierten Schicht) aus den einzelnen Adsorptionsisothermen. Jedes Wertepaar p_x (Druck), x (adsorbierte Menge pro Gramm Kohle) ergibt uns dabei ein Wertepaar ε, φ und die Theorie verlangt, dass man stets gleiches ε für gleiches φ findet — unabhängig von der Temperatur der Isotherme, der das Wertepaar p_x, x entnommen wird.

Hätte das Adsorbendum weder Kompressibilität noch Wärmeausdehnung, so würde

$$\varphi = \frac{x}{\delta} \tag{1}$$

gelten, wo δ die stets sich gleich bleibende Flüssigkeitsdichte wäre. Zur Berichtigung von (1) sind also zwei Korrekturen nötig, eine für die Kompressibilität, eine zweite für die Wärmeausdehnung.

Die erstere Korrektur ist die schwächere, sie bleibt innerhalb des Zustandsbereiches, für den unser Verfahren gelten soll, im Mittel unter 10% und beträgt im Höchstfalle rund 15%. Dies zeigt die nachfolgende Zusammenstellung dieser Korrektur auf Grund der Amagatschen Messungen an Äther. Der Berechnung musste natürlich eine bestimmte Form der $\varepsilon = f(\varphi)$-Kurve und eine bestimmte Grössenordnung des Grenzwertes (ε_0) des Adsorptionspotentials für $\varphi = 0$ zugrunde gelegt werden. Angenommen wurde linearer Abfall von ε, also

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \left(1 - \frac{\varphi}{\varphi_m}\right),$$

worin der Gleichung gemäss φ_m das Volumen der maximal adsorbierten Schicht bedeutet, und

$$\varepsilon_0 \sim 6000 \text{ cal.}$$

Tabelle 1.

$\frac{T}{T_s}$	Prozentuelle Korrektur Φ für die mittlere Dichte der adsorbierten Schicht gegenüber der Flüssigkeitsdichte bei derselben Temperatur. Druck im Gasraume in Millimeter Hg				
	0·1	1	10	100	1000
0·6	+1	+2	+3	—	—
0·7	+1	+2	+3	—	—
0·8	+1	+2	+3	+4	—
0·9	+1	+2	+3	+4	—
1·0	+1	+3	+5	+7	+9
1·1	+1	+3	+6	+8	+10
1·2	+1	+4	+7	+10	+12
1·3	+1	+4	+8	+11	+14
1·4	+1	+5	+9	+13	+16

Die Verschiedenheiten, die diese an und für sich kleinen Korrekturen für verschiedene Stoffe bei übereinstimmenden Temperaturen aufweisen dürften, können vernachlässigt werden.

Die Korrekturen für die thermische Ausdehnung sind etwas grösser, dafür liegt aber hier mehr Material zur Stützung des Theorems der übereinstimmenden Zustände vor. So konnte denn bei der Zusammenstellung der Tabelle 2 die nachfolgend aufgezählte Reihe von Stoffen berücksichtigt werden: C_6H_6, C_6H_5F, C_6H_5Cl, C_6H_5Br, C_6H_5J, CCl_4, $SnCl_4$, $(C_2H_5)_2O$, CH_3OH, C_2H_5OH, C_3H_7OH und CH_3COOH[1]).

Für das Ergebnis macht es kaum etwas aus, für welchen dieser Stoffe man die Korrekturen berechnet; die Prozentzahlen, zu denen man gelangt, weichen auch in extremen Fällen nur um 2 bis 3 Einheiten ab.

Tabelle 2.

$\frac{T}{T_s}$	Prozentuelle Änderung Γ der Flüssigkeitsdichte gegen ihren Wert bei der Siedetemperatur
0·6	+16
0·7	+13
0·8	+10
0·9	+5
1·0	±0
1·1	−5
1·2	−11
1·3	−18
1·4	−26

1) Vgl. Nernst, Theor. Chemie, 8.—10. Aufl., S. 241.

Um den Gebrauch der Zahlen zu erleichtern, ist in Tabelle 3 der Inhalt der Tabelle 1 und der Inhalt der Tabelle 2 summiert worden. Eine Zahl in Tabelle 3 gibt also an, um wieviel Prozente der Siedepunktwert der Dichte δ_s vermehrt werden muss, um in (1) eingesetzt zum richtigen δ-Wert zu führen.

Tabelle 3.

$\frac{T}{T_s}$	Prozentuelle Korrektur F $(= \Phi + \Gamma)$ für den Gasdruck in Millimeter Hg				
	0·1	1	10	100	1000
0·6	+ 17	+ 18	+ 19	—	—
0·7	+ 14	+ 15	+ 16	—	—
0·8	+ 11	+ 12	+ 13	+ 14	—
0·9	+ 6	+ 7	+ 10	+ 11	+ 12
1·0	+ 1	+ 3	+ 5	+ 7	+ 9
1·1	— 4	— 2	+ 1	+ 3	+ 5
1·2	— 10	— 7	— 4	— 1	+ 1
1·3	— 17	— 14	— 10	— 7	— 4
1·4	— 25	— 21	— 17	— 13	— 10

Auch die ebenfalls nur für tiefe Temperaturen geltende Formel:

$$\varepsilon = RT \ln \frac{\Pi_T}{p_x} \qquad (2)$$

(Π_T Sättigungsdruck bei T) benötigt bei Annäherung an die kritische Temperatur einer Korrektur wegen der Abweichungen des Dampfes von den Gasgesetzen. Wir wollen das ausdrücken, indem wir den korrigierten Wert in die Form

$$\varepsilon = RT \ln \frac{\Pi_T}{p_x} + \eta \qquad (3)$$

schreiben.

Die Grösse η ist bis in die Nachbarschaft der kritischen Temperatur ganz unbedeutend. In Fällen, wo sie einer exakten Berechnung zugänglich ist, beträgt sie an der oberen Grenze des von uns betrachteten Bereiches nur wenig mehr als 100 cal., macht also selbst hier im Mittel nur wenige Prozente von ε aus. Man wird also diese Korrektur ohne Bedenken auf Grund der übereinstimmenden Zustände ansetzen dürfen. Nachfolgend finden sich die entsprechenden Werte in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.

$\frac{T}{T_s}$	η in cal.
0·6	0
0·7	0
0·8	0
0·9	0
1·0	0
1·1	20
1·2	46
1·3	82
1·4	137

Ergebnisse.

Den weiteren Vorgang der Berechnung erkennt man durch Betrachtung der Tabellen 5—11. Man findet dort die Reihen der zusammengehörigen p_x und x-Werte, wie sie das Experiment bietet. Für jede Isotherme ist die Versuchstemperatur in absoluter Zählung und der Dampfdruck (Π_T) des Adsorptivs bei derselben Temperatur angegeben. Ausserdem ist zu jedem Wertepaar p_x, x das zugehörige Wertepaar ε, φ ausgerechnet und in der Tabelle verzeichnet worden. ε ist nach Gleichung (3) berechnet unter Einsetzung der Korrektur aus Tabelle 4; φ nach Gleichung (1), wobei der δ-Wert noch gemäss der Tabelle 3 korrigiert wird.

Die so gewonnenen ε- und φ-Werte der einzelnen Adsorptive wurden in je ein $\varepsilon = f(\varphi)$ Diagramm eingetragen. Dabei fand sich der Forderung der Theorie gemäss, dass sich die aus den verschiedenen Isothermen gewonnenen Werte zu einer gemeinsamen Kurve ausgleichen lassen.

Aus der ausgeglichenen $\varepsilon = f(\varphi)$-Kurve („charakteristischen Kurve") wurden nun die einzelnen Adsorptionsisothermen rückberechnet, und zwar so, dass die zu den gemessenen Druckwerten gehörigen adsorbierten Mengen ($x_{\text{ber.}}$) berechnet und in die Tabellen aufgenommen wurden. Diese Rückrechnung ist sehr leicht, weil die prozentuelle Abweichung

$$100 \cdot \frac{x_{\text{ber.}} - x}{x}$$

einfach gleich

$$100 \cdot \frac{\varphi_{\text{ber.}} - \varphi}{\varphi}$$

ist und diese Grösse an dem Diagramm abgelesen werden kann.

Diesen Vorgang führen auch noch die mitgeteilten Kurven vor Augen.

Das Bild in Fig. 1 gibt die Verhältnisse für die Adsorption von SO_2 am SiO_2-Gel wieder. Die aus verschiedenen Adsorptionsisothermen stammenden Werte sind hier, wie auch in den folgenden Bildern, mit verschiedenen Zeichen angemerkt.

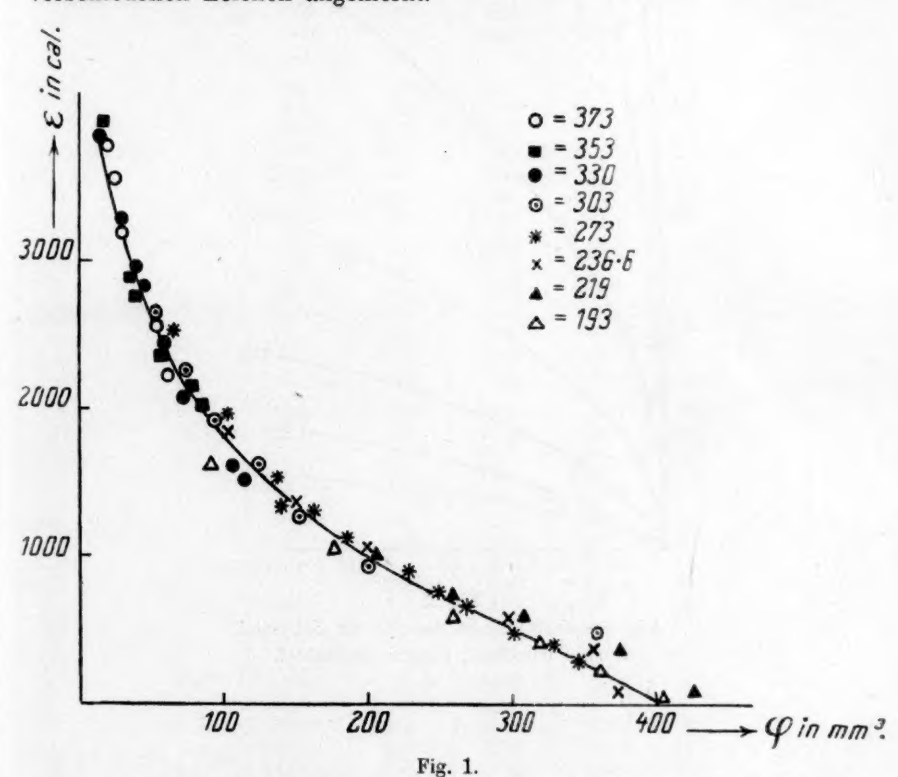


Fig. 1.

Charakteristische Kurve der Adsorption von SO_2 an SiO_2-Gel.

Die Abweichungen von der ausgeglichenen Kurve sind unregelmässig und nicht grösser, als es die Versuchsfehler erlauben. Man erkennt dies am besten aus dem Ergebnis der Rückrechnungen ($x_{\text{ber.}}$) in Tabelle 5. Eine Veranschaulichung derselben bietet die Fig. 2, wo die gefundenen x-Werte neben den berechneten $x_{\text{ber.}}$-Kurven eingetragen sind. Da die tiefer temperierten Isothermen in Fig. 2 schlecht zu sehen sind, gelangen sie in Fig. 3 in anderem Massstabè gesondert zur Darstellung.

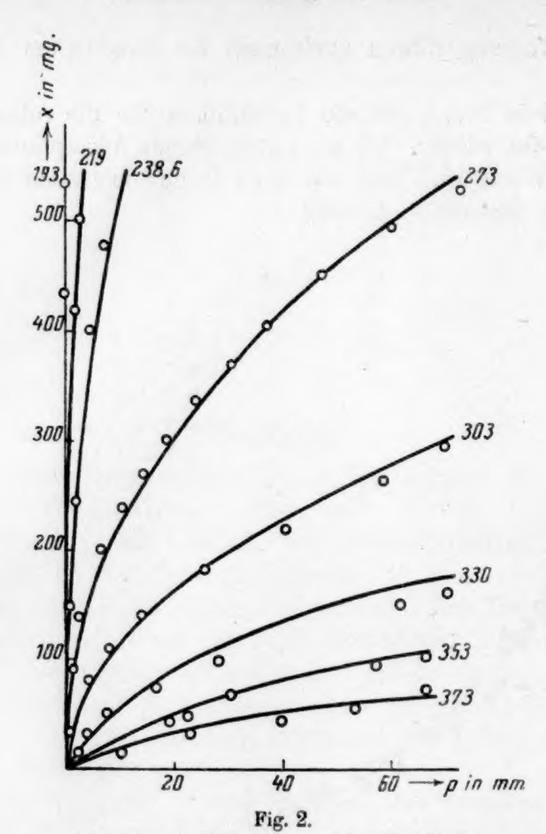


Fig. 2.
Adsorptionsisothermen des SO_2 an SiO_2-Gel.
Kurven berechnet, Punkte beobachtet.

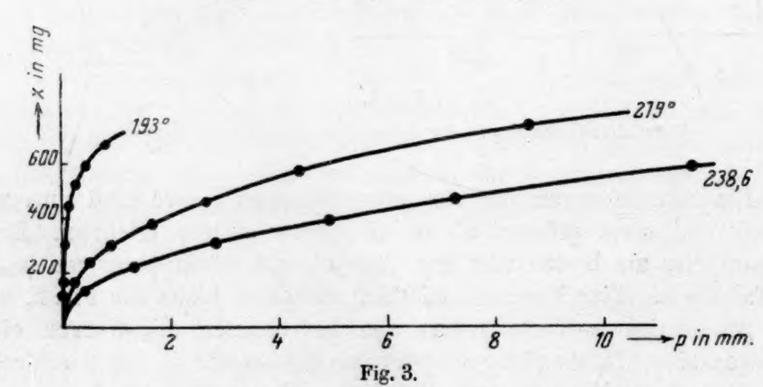


Fig. 3.
Adsorptionsisothermen des SO_2 an SiO_2-Gel (Teilbild).
Kurven berechnet, Punkte beobachtet.

Tabelle 5. SO_2 an Kieselsäuregel. $T_s = 263$[1]. $\delta_s = 1{\cdot}46$.

T	Π_T in mm	p_x in mm	x in mg	ε in cal.	φ in cmm	$x_{ber.}$	$100\frac{x_{ber.}-x}{x}$
		0·13	146	1600	88·5	196	+ 34
		0·58	287	1045	173	305	+ 6
$193 = 0{\cdot}73\ T_s$[2]	8·55	1·65	429	584	258	447	+ 4
		3·05	528	396	317	535	+ 1
		4·60	599	234	360	600	0
		8·30	667	9	399	669	0
		0·4	90·2	2340	56	101	+ 11
		4·1	233	1340	144	237	+ 2
		9·8	319	950	198	319	0
$219 = 0{\cdot}83\ T_s$[2]	88	17·6	415	700	254	400	— 4
		27·5	494	504	301	474	— 4
		44·7	604	294	368	68	— 6
		88·0	702	0	426	660	— 6
		4·2	154·5	1875	97·2	151·5	— 2
		13·9	237	1310	148	240	+ 1
		29·0	314	960	197	310	— 1
$238{\cdot}6 = 0{\cdot}90\ T_s$[2]	220	50·0	398	700	249	391	— 2
		73·4	472	520	292	457	— 3
		117	568	300	350	556	— 2
		205	599	33	369	555	+ 7
		10·4	91·5	2540	63·1	75·0	— 18
		32	144	1935	98·7	131	— 9
		67	197	1525	134	190	— 4
		105	235	1290	159	225	— 4
		147	270	1100	181	265	— 3
$273 = 1{\cdot}03\ T_s$	1120	190	300	965	200	291	— 3
		245	339	875	225	219	— 6
		310	372	700	245	372	0
		366	403	610	264	404	0
		468	455	480	295	456	0
		586	504	360	325	509	+ 1
		720	537	245	344	554	+ 5
		9·5	34·0	3540	23·6	30·5	— 10
		40·6	74·8	2660	51·6	68·0	— 9
		82·3	106	2250	72·6	98	— 7
$303 = 1{\cdot}15\ T_s$	3980	142	139	1910	94·6	137	— 2
		243	178	1580	120	179	+ 1
		408	225	1260	151	231	+ 3
		592	265	1040	177	276	+ 4
		702	298	940	199	299	0
		19	19·2	3860	14·1	19·1	0
		46	36·8	3300	26·8	36·5	— 1
		82	53·0	2930	38·4	51·0	— 4
$330 = 1{\cdot}24\ T_s$	6950	169	75·7	2445	54·1	78·8	+ 4
		290	99·5	2090	70·5	110	+ 11
		616	151	1600	106	169	+ 12
		714	163	1500	114	186	+ 14

[1] Sämtliche Zustandsdaten sind aus Landolt und Börnsteins Tabellen entnommen.

[2] Anmerkung bei der Korrektur: Die Fig. 3 weist irrtümlicherweise die vorhandenen Abweichungen zwischen beobachteten und berechneten Werten bei den SO_2-Isothermen $T = 193$, $T = 219$ und $T = 238{\cdot}6$ nicht auf.

Tabelle 5 (Fortsetzung).

T	Π_T in mm	p_x in mm	x in mg	ε in cal.	φ in cmm	$x_{ber.}$	$100\frac{x_{ber.}-x}{x}$
$353 = 1{\cdot}34\ T_s$	11900	47	13·0	3980	10·2	13·8	+ 6
		192	48·5	2890	34·6	49·5	+ 2
		224	54·1	2770	41·5	55·2	+ 2
		408	80·3	2355	60·8	80·5	0
		575	99·0	2015	75	101	+ 2
		672	108·6	2010	81	111·6	+ 2
$373 = 1{\cdot}40\ T_s$	17450	106	19·2	3770	15·2	19·4	+ 1
		230	34·8	3195	27·5	36·6	+ 5
		397	51·6	2790	40·5	53·1	+ 3
		544	63·8	2560	50·0	65·0	+ 2
		672	71·7	2405	60·5	68·8	− 4

Auch die in der Dissertation von Patrick enthaltenen SO_2-Isothermen passen, wie ich in meiner früheren Arbeit gezeigt habe, bis auf einzelne zur p-Achse konvexe Krümmungen gut in den Rahmen der Theorie. Wie man in Fig. 2 sieht, sind diese Krümmungen nicht wiedergefunden worden und dürften also auf sekundären Umständen beruht haben.

Wie bereits erwähnt wurde, waren auch die früheren NH_3-Isothermen von Patrick, die er selbst für nicht gesichert hielt, mit der Theorie nicht vereinbar. Die Tabelle 6 zeigt, dass die neueren Bestimmungen dagegen ziemlich gut stimmen. Allerdings sind die Ab-

Tabelle 6.

NH_3 an Kieselsäuregel. $T_s = 239{\cdot}5$. $\delta_s = 0{\cdot}676$.

T	Π_T in mm	p_x in mm	x in mg	ε in cal.	φ in cmm	$x_{ber.}$	$100\frac{x_{ber.}-x}{x}$
$273 = 1{\cdot}14\ T_s$	3210	1·5	45·3	4140	68·2	52·2	+ 9
		81·2	95·1	1990	140·5	97·0	+ 2
		335	130	1225	188·5	127	− 2
		587	147	922	209	155	+ 6
$303 = 1{\cdot}26\ T_s$	8830	0·7	20·7	5670	33·9	23·1	+ 11
		10·1	52·5	4050	82·2	49·1	− 6
		377	97·5	1890	146·5	98·0	+ 1/2
$313 = 1{\cdot}31\ T_s$	11600	2·2	28·1	5330	46·4	28·8	− 2
		40·3	59·3	3520	96·1	61·3	− 3
		210	77·8	2495	124	78·8	+ 1
		616	97·3	1825	149	97·8	+ 1/2
$373 = 1{\cdot}51\ T_s$	47100	21·5	20·9	5680	41·5	18·8	− 10
		138	40·2	4315	77·3	35·8	− 9
		410	51·4	3500	95·8	52·7	+ 2

weichungen deutlich stärker als bei SO_2, was mit Rücksicht auf den viel engeren Messbereich sehr auffällig ist. Die Fehler sind jedoch zu unregelmässig und die Messungen zu wenig zahlreich, um aus dem Befund etwas schliessen zu können, um so mehr, da im vorliegenden Falle die Möglichkeit chemischer Komplikationen an der Hand liegt.

Von den Substanzen von Berl und Andress ist Äther am eingehendsten untersucht worden. Das Ergebnis der Durchrechnung soll

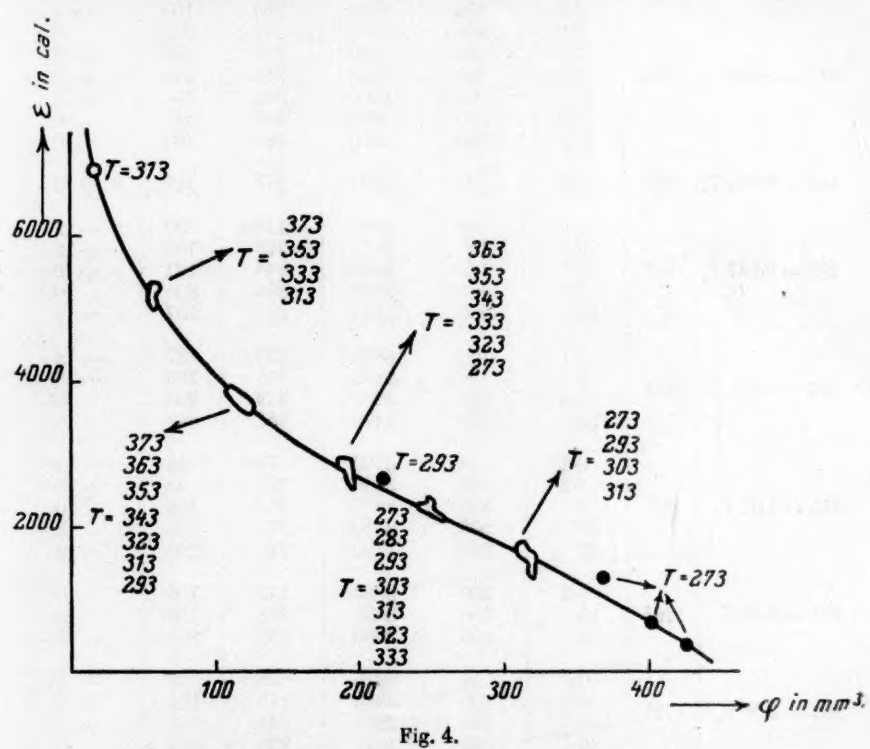


Fig. 4.

Charakteristische Kurve der Adsorption von Äther an Kohle.

daher auch hier sowohl tabellarisch wie graphisch dargestellt werden. Die ε- und φ-Werte der Tabelle 7 sind in Fig. 4 wiedergegeben. Wegen der grossen Zahl und dem nahen Zusammenfallen der aus verschiedenen Isothermen berechneten Werte, konnte die Lage derselben meist nur durch Umrandung der Felder angegeben werden, innerhalb deren die Punkte zu liegen kämen. Die Temperaturen der Isothermen, denen diese Punkte entnommen sind, finden sich an die einzelnen Felder angeschrieben.

Tabelle 7.

Äther an Kohle. $T_s = 307{\cdot}6$. $\delta_s = 0{\cdot}698$.

T	Π_T in mm	p_x in mm	x in mg	ε in cal.	φ in cmm	$x_{\text{ber.}}$	$100\frac{x_{\text{ber.}}-x}{x}$
		0·9	156	2880	205	150	− 4
		2·9	205	2270	267	205	0
		7·7	260	1720	337	269	+ 3
$273 = 0{\cdot}885\ T_s$	184	9·0	270	1635	348	275	+ 3
		20	305	1200	392	314	+ 3
		52·5	340	680	436	341	0
		93	360	370	460	360	0
$283 = 0{\cdot}916\ T_s$	286	4·8	205	2300	277	212	+ 3
		0·6	100	3940	137·5	98	− 2
		2·9	156	2915	213	159	+ 2
$293 = 0{\cdot}947\ T_s$	432	4·7	180	2635	243	191	+ 6
		9·2	205	2240	274	205	0
		32	260	1515	344	257	− 1
		1·1	100	3840	139	97	− 3
$303 = 0{\cdot}981\ T_s$	634	5	156	2965	215	165	+ 6
		16·5	205	2200	279	205	0
		55	260	1475	351	261	0
		0·25	54	5100	77·3	46	−15
		1·9	100	3840	139	95	− 5
$313 = 1{\cdot}01\ T_s$	907	9	156	2880	213	156	0
		28	205	2170	277	201	− 2
		97	260	1390	348	250	− 4
		3·3	100	3825	142	100	0
$323 = 1{\cdot}05\ T_s$	1265	15	156	2850	218	156	0
		50	205	2080	282	203	− 1
		0·6	54	5275	79·8	52	− 3
$333 = 1{\cdot}08\ T_s$	1725	5·2	100	3845	145	103	+ 3
		25	156	2805	221	162	+ 4
		80	205	2040	288	204	0
$343 = 1{\cdot}11\ T_s$	2305	9	100	3785	143	103	+ 3
		41·5	156	2740	219	151	− 3
		1·4	54	5380	81·4	53	− 2
$353 = 1{\cdot}14\ T_s$	3023	15	100	3720	149·5	100	0
		68	156	2665	228	151	− 3
$363 = 1{\cdot}18\ T_s$	3898	23	100	3705	147·5	98	− 2
		102	156	2630	226	146	− 6
		0·4	27	6985	41·8	27	0
$373 = 1{\cdot}21\ T_s$	4953	3·2	54	5435	82·3	59	+10
		35	100	3670	148	97	− 3

Tabelle 8.

Aceton an Kohle. $T_s = 329$. $\delta_s = 0{\cdot}797$.

T	Π_T in mm	p_x in mm	x in mg	ε in cal.	φ in cmm	$x_{\text{ber.}}$	$100 \cdot \frac{x_{\text{ber.}} - x}{x}$
		0·72	165	2910	198	193	+ 17
$273 = 0{\cdot}83\ T_s$	153	3·7	260	2015	309	294	+ 13
	(extrap.)	52	405	583	477	425	+ 5
		0·45	92	3480	115	92	0
		0·92	119	3070	147	119	0
$293 = 0{\cdot}89\ T_s$	179·6	2·3	166	2540	205	166	0
		5·7	220	2010	270	221	0
		11·8	265	1590	323	256	− 3
		26	320	1125	388	319	0
		39	350	890	423	354	+ 1
		110	400	286	478	402	0
		0·73	57	4330	74	62	+ 8
		1·95	85	3700	110	93	+ 9
$323 = 0{\cdot}98\ T_s$	620·9	25·5	205	2055	262	206	0
		47	240	1655	304	229	− 4
		65	270	1450	339	259	− 4
		0·6	14	6230	19	14	0
$373 = 1{\cdot}13\ T_s$	2797	5·4	37·5	4620	51	32	− 14
		20	70	3650	94	63	− 10
		55	107	2910	143	100	− 7

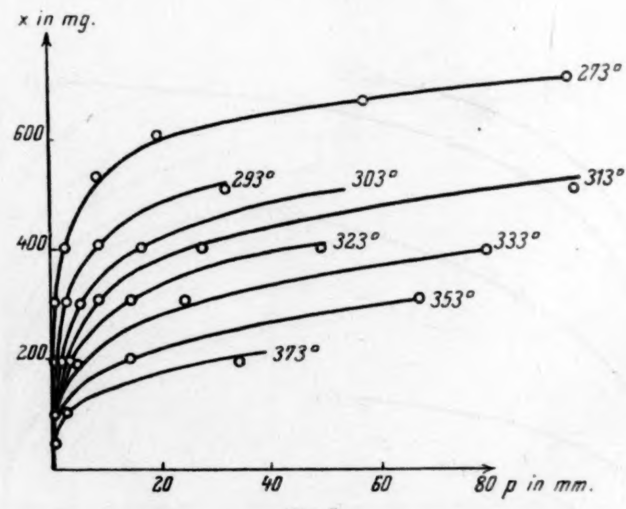


Fig. 5.
Adsorptionsisothermen von Äther an Kohle.
Kurven ber., Punkte beob.

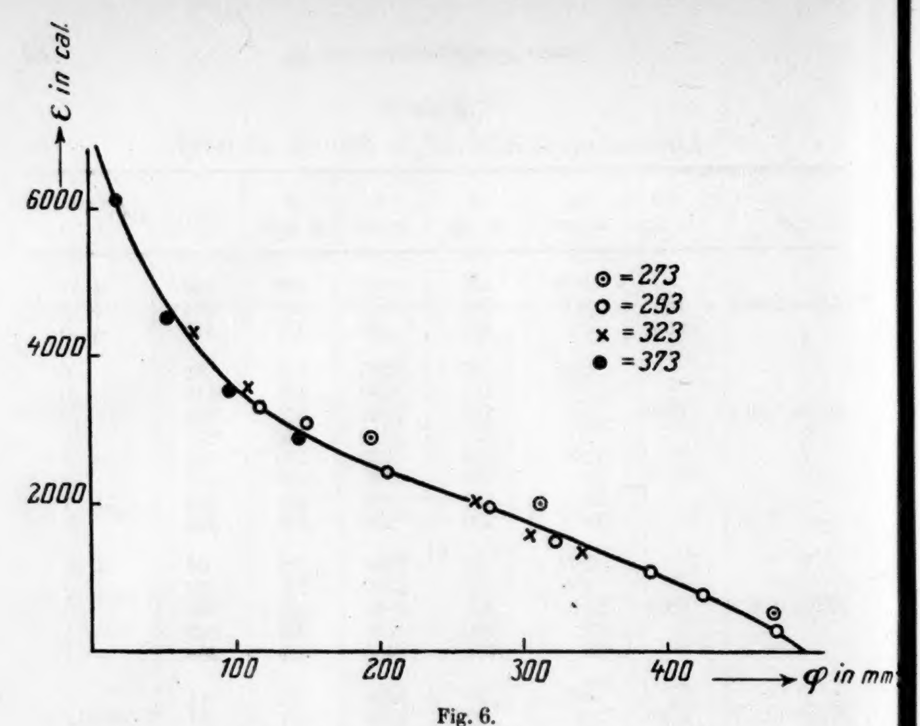


Fig. 6.

Charakteristische Kurve der Adsorption von Aceton an Kohle.

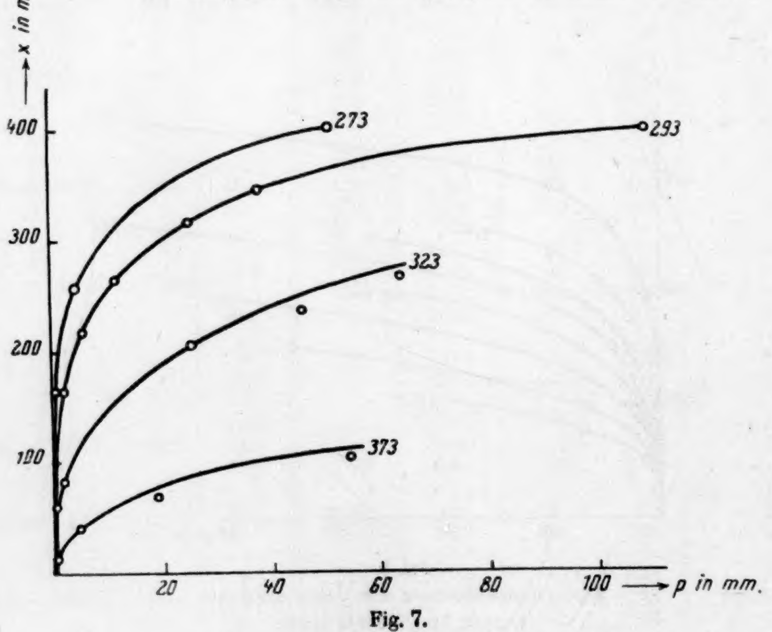


Fig. 7.

Adsorptionsisothermen von Aceton an Kohle.

Kurven ber., Punkte beob.

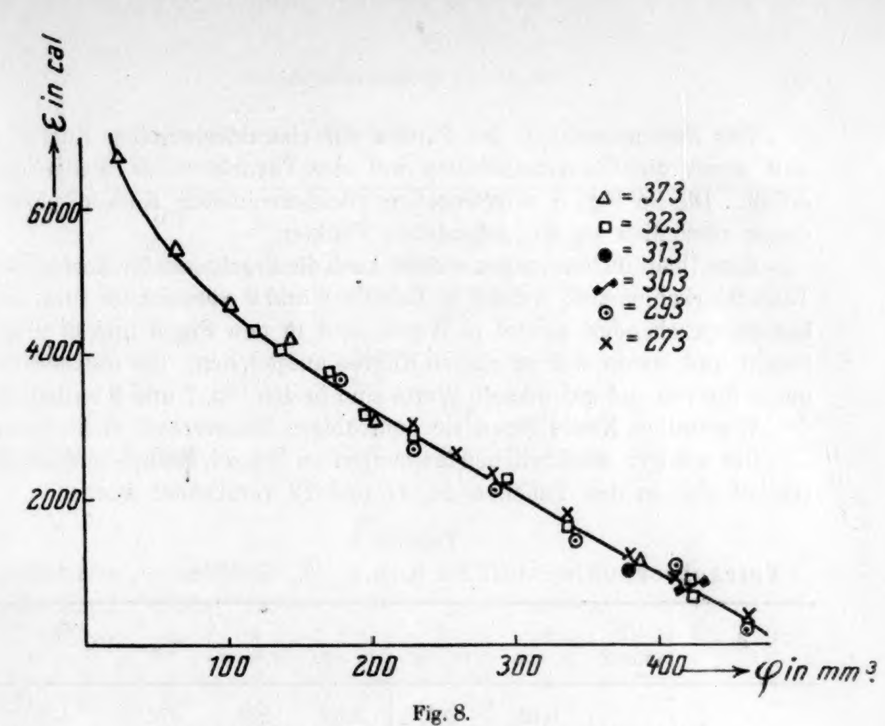


Fig. 8.

Charakteristische Kurve der Adsorption von CCl_4 an Kohle.

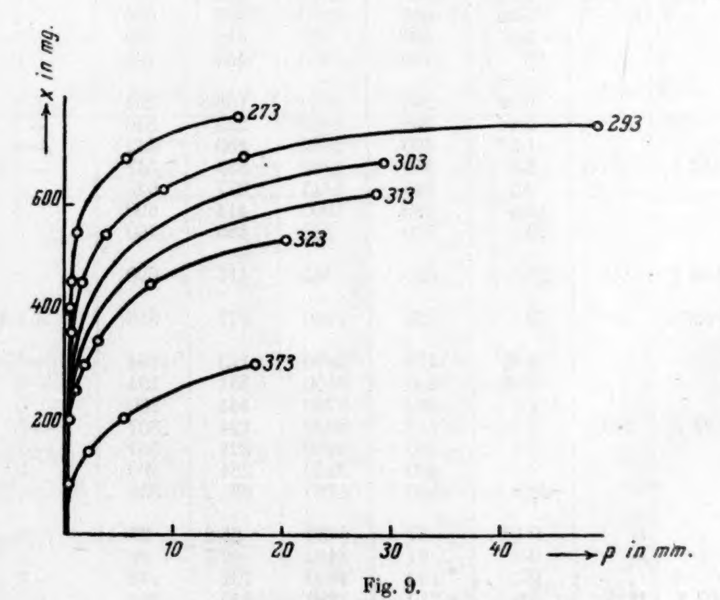


Fig. 9.

Adsorptionsisothermen von CCl_4 an Kohle.

Kurven ber., Punkte beob.

Das Zusammenfallen der Punkte zur charakteristischen Kurve — und somit die Übereinstimmung mit der Theorie — ist weitgehend erfüllt. Die in Fig. 5 eingetragenen rückberechneten Kurven passen daher vorzüglich zu den gefundenen Punkten.

Gute Übereinstimmungen weisen auch die Ergebnisse für Aceton und Tetrachlorkohlenstoff, welche in Tabelle 8 und 9 verzeichnet sind, auf. Die entsprechenden ε- und φ-Werte sind in den Fig. 6 und 8 eingetragen und lassen sich zu glatten Kurven ausgleichen. Die rückberechneten Kurven und gefundenen Werte sind in den Fig. 7 und 9 enthalten.

Wesentlich Neues fügen sie dem obigen Sachverhalt nicht hinzu.

Die weniger ausführlichen Messungen an Benzol, Methyl- und Äthylalkohol sind in den Tabellen 10, 11 und 12 verarbeitet worden.

Tabelle 9.

Tetrachlorkohlenstoff an Kohle. $T_s = 349{\cdot}8$. $\delta_s = 1{\cdot}483$.

T	Π_T in mm	p_x in mm	x in mg	ε in cal.	φ in cmm	$x_{\text{ber.}}$	$100 \cdot \frac{x_{\text{ber.}} - x}{x}$
		0·12	365	3055	222	376	+ 3
		0·23	420	2710	254	426	+ 1·5
		0·36	460	2445	278	461	0
$273 = 0{\cdot}78\ T_s$	33·4	1·1	550	1855	331	550	0
		2·95	625	1320	375	625	0
		5·5	690	980	414	690	0
		16	760	400	454	760	0
		0·12	260	3860	159·5	263	+ 1
		0·46	365	2850	223	340	− 7
		1·37	460	2280	280	442	− 4
$293 = 0{\cdot}84\ T_s$	91·3	3·7	550	1740	333	542	− 1·5
		9·0	625	1345	377	625	0
		16·5	690	1000	414	690	0
		49	760	363	455	760	0
$303 = 0{\cdot}84\ T_s$	141	29·5	690	945	416	690	0
$313 = 0{\cdot}895\ T_s$	216	29	625	1260	377	616	− 1·5
		0·35	176	4400	113	164	− 7
		0·52	206	4150	131	194	− 6
		1·0	260	3730	164	260	0
$323 = 0{\cdot}92\ T_s$	328	1·8	310	3290	194	307	− 3
		3·2	360	2980	224	357	− 1
		8·0	460	2340	284	460	0
		20·5	540	1790	331	535	− 1
		0·15	37	6730	25·6	37	0
		0·8	91	5480	62·7	91	0
		2·4	150	4660	101	144	− 4
$373 = 1{\cdot}07\ T_s$	1335	5·5	210	4230	140	224	+ 7
	(extrap.)	17·5	305	3220	201	300	− 1·5

Tabelle 10.

Benzol an Kohle. $T_s = 353$. $\delta_s = 0{\cdot}814$.

T	Π_T in mm	p_x in mm	x in mg	ε in cal.	φ in cmm	$x_{\text{ber.}}$	$100 \cdot \frac{x_{\text{ber.}} - x}{x}$
		0·13	200	2890	219	200	0
		0·35	245	2340	267	238	− 3
$273 = 0{\cdot}77\ T_s$	26·54	2·1	330	1372	359	325	− 1·5
		6·7	380	746	412	369	− 3
		15	410	308	442	406	− 1
		0·22	160	3390	180	160	0
		0·5	200	2910	226	206	+ 3
$293 = 0{\cdot}83\ T_s$	74·66	1·45	250	2290	279	250	0
		4·05	290	1710	322	281	− 3
		7·6	330	1330	365	332	+ 0·5
		20·5	390	753	428	394	+ 1
		43	410	442	450	414	+ 1
$303 = 0{\cdot}86\ T_s$	118·2	33	380	770	417	376	− 1
$313 = 0{\cdot}89\ T_s$	181·5	19	340	1405	376	353	+ 4
		1·4	160	3380	184	160	0
		3·1	200	2870	228	200	0
		7·4	250	2310	281	250	0
$323 = 0{\cdot}915\ T_s$	269	18·6	300	1715	335	300	0
$373 = 1{\cdot}055\ T_s$	1344	0·37	34	6070	42	34	0
		1·05	53	5300	65	53	0
		4·1	83	4300	101	83	0
		8·5	104	3750	125	104	0

Tabelle 11.

Methylalkohol an Kohle. $T_s = 337{\cdot}7$. $\delta_s = 0{\cdot}750$.

T	Π_T in mm	p_x in mm	x in mg	ε in cal.	φ in cmm	$x_{\text{ber.}}$	$100 \cdot \frac{x_{\text{ber.}} - x}{x}$
		0·42	57	2300	68	51	−10
$273 = 0{\cdot}81\ T_s$	29·6	1·45	114	1640	136	114	0
		2·6	170	1310	202	170	0
		4·4	225	1030	256	218	− 3
		6·6	280	815	330	280	0
		1·75	58	2330	71	60	+ 3
$293 = 0{\cdot}87\ T_s$	96·0	5·3	120	1560	145	117	− 2·5
		10·2	175	1305	210	182	+ 4
		15	220	1115	264	238	+ 8
		23	280	820	334	283	+ 1
$303 = 0{\cdot}9\ T_s$	160	2·9	225	995	275	225	0
$313 = 0{\cdot}93\ T_s$	260·5	33	170	1290	206	172	+ 1·5
		11	59	2320	74	63	+ 7
$323 = 0{\cdot}96\ T_s$	406	23	90	1845	113	92	+ 2
		33	117	1610	146	124	+ 6
$373 = 1{\cdot}10\ T_s$	2621	10·8	14	4070	18·5	14	0
		48	39	2960	51	39	0

Tabelle 12.
Äthylalkohol an Kohle. $T_s = 351$. $\delta_s = 0{\cdot}7365$.

T	Π_T in mm	p_x in mm	x in mg	ε in cal.	φ in cmm	$x_{\text{ber.}}$	$100 \cdot \frac{x_{\text{ber.}} - x}{x}$
$273 = 0{\cdot}78\ T_s$	12·2	0·8	200	1480	242	208	+ 4
		4·3	380	570	456	380	0
		0·6	100	2500	125	94	− 6
$293 = 0{\cdot}835\ T_s$	44	1·3	143	2045	177	137	− 4
		17	380	555	459	380	0
$303 = 0{\cdot}86\ T_s$	78·1	15	310	1000	376	300	− 4
$313 = 0{\cdot}89\ T_s$	133·4	14	255	1410	311	228	− 11
		4·6	100	2290	126	111	+ 11
$323 = 0{\cdot}92\ T_s$	220	9	142	2050	180	135	− 5·5
		16	199	1690	246	180	− 9·5
$373 = 1{\cdot}06\ T_s$	1692	1·4	13·7	5250	18·4	13·7	0
		7·3	35	4000	46	35	0

Zusammenfassung.

Die neueren Adsorptionsmessungen von Patrick und Mitarbeitern, sowie von Berl und Andress wurden vom Standpunkt der Polanyischen Adsorptionstheorie durchgerechnet. Dabei fanden sich die Aussagen der Theorie für die Adsorption von Dämpfen — welche bisher nicht untersucht werden konnten — gut bestätigt.

Das System Kupferoxyd, Kupferhydroxyd, Cuprit, Natronlauge.

Nach Versuchen von Max Kahlert[1]), Georg Wiegand[2]), Ilse Ernst[3]), Johannes Keil[4]) und eigenen.

Von

Erich Müller.

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 2. 3. 23.)

In der Literatur wird mehrfach angeführt, dass $Cu(OH_2)$ in starker Natronlauge löslich ist. Über die Natur des gelösten Kupfers gehen die Meinungen auseinander. Teils wird behauptet, das Hydroxyd sei kolloid gelöst, teils es sei als komplexes Ion enthalten.

Das Bestreben, zwischen diesen beiden Auffassungen zu entscheiden, war die Veranlassung zu der vorliegenden Arbeit, aus welcher einige Ergebnisse schon an anderem Ort kurz mitgeteilt worden sind[5]).

Ich begann damit, die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Konzentration der Lauge zu untersuchen. Es diente dazu ein blaues Hydroxyd, welches von Merck bezogen wurde[6]). Dieses wurde mit Laugen

---

[1]) Dissertation Dresden 1919.

[2]) Dissertation Dresden 1920.

[3]) Dissertation Köln 1922.

[4]) Dissertation Dresden 1922.

[5]) Erich Müller, Zeitschr. f. angew. Chemie **33**, 303 (1920); **34**, 371 (1921).

[6]) Dieses Hydroxyd enthielt beträchtliche Mengen basischen Sulfates und wurde wie folgt gereinigt. 200 g wurden in 2 Liter 5%iger Natronlauge durch einen kräftigen Rührer unter Ausschluss der Luftkohlensäure eine Stunde suspendiert gehalten, dann schnell mit 10 Liter Wasser versetzt, filtriert, bis zur Alkalifreiheit gewaschen und auf Tonteller gestrichen. Lufttrocken ergab es einen Glühverlust von 25·34%, über Schwefelsäure getrocknet einen solchen von 20·05%. Eine direkte Wasserbestimmung ergab 19·98%, Gehalt an CuO 78·42%. Nicht flüchtiger, nicht aus CuO bestehender Rückstand = 0·63%, davon Fe_2O_3 = 0·16%.

(aus Natrum hydricum e natrio hergestellt) verschiedener Konzentration geschüttelt, und dann das in Lösung gegangene Kupfer bestimmt. Als Gefässe dienten solche aus Resistenzglas mit eingeschliffenen paraffinierten Stopfen. Die Trennung der Lösung vom Niederschlag erfolgte durch Schleudern oder durch Filtrieren durch einen Neubauertiegel unter Ausschluss der Luftkohlensäure. Das Kupfer wurde elektrolytisch bestimmt.

Wie bei allen Löslichkeitsbestimmungen verfuhr man so, dass bei andauerndem Schütteln von Zeit zu Zeit *Cu*-Bestimmungen ausgeführt wurden in der Annahme, schliesslich zu einem konstanten Wert zu gelangen, der der Sättigung mit $Cu(OH_2)$ entspräche. Hierbei zeigte sich nun, dass mit der Zeit der Kupfergehalt nicht zu- sondern abnahm.

Tabelle 1.

150 ccm Lauge mit überschüssigem $Cu(OH)_2$ geschüttelt.

Versuch Nr.	Normalität der *NaOH*	Nach Tagen	Gramm *Cu* in Liter
1	12·36	2	2·98
		8	2·26
		37	1·52
		76	1·22
		83	1·20
2	9·80	2	3·06
		8	1·60
		37	0·62
		76	0·78
		84	0·78
3	6·85	2	1·42
		8	0·64
		38	0·54
		84	0·37
4	3·94	2	0·72
		8	0·31
		38	0·18
		84	0·13

Gleichzeitig zeigte sich, dass der blaue Bodenkörper schwarz wurde.

In Abbeggs Handbuch der anorg. Chemie, Bd. 2, 1, S. 603 findet sich die Bemerkung: „Kupferhydroxyd soll auch in konzentrierten Alkalilaugen etwas löslich sein. Die Lösung besitzt eine tief violette Farbe. Sie ist jedoch nur eine kolloide Suspension, weil beim Stehen der grösste Teil des Kupferhydroxydes ausfällt“.

Die obigen Versuche bestätigen diese Angabe insofern, als in der Tat zunächst gelöstes Kupfer wieder ausfällt, indessen nicht unverändert

als Hydroxyd, sondern wie es zunächst der Farbe nach scheint, als Oxyd und es lag die Vermutung nahe, dass unter dem Einfluss der starken Lauge das Hydroxyd eine Entwässerung erfährt nach

$$Cu(OH)_2 = CuO + H_2O.$$

Das Hydroxyd hat bekanntlich ein grösseres Löslichkeitsprodukt als das Oxyd; infolgedessen war anzunehmen, dass beim Schütteln des Hydroxyds mit Lauge sich zunächst das Gleichgewicht zwischen ihm und der Lauge einstellt, mit hoher *Cu*-Konzentration, welches dann in das Gleichgewicht mit *CuO* und Lauge mit niederer *Cu*-Konzentration übergeht.

Da bei den Versuchen 1 bis 4 der Bodenkörper stets schwarzbraun war, so war anzunehmen, dass die Werte für das in Lösung gefundene Kupfer nicht der Löslichkeit des Kupferhydroxydes entsprechen, dass diese vielmehr beträchtlich höher liegen würde. Um darüber einen angenäherten Begriff zu bekommen, wurden 100 ccm 12·36 norm. *NaOH* einmal mit 20 g, ein andermal mit 6 g $Cu(OH)_2$ ganz kurze Zeit von Hand geschüttelt und schnell eine Probe der entstandenen Lösung abfiltriert. Es wurde gefunden 31·65 g und 29·68 g *Cu* im Liter, also eine zehnmal so grosse Konzentration wie in dem analogen Versuch 1.

Der Rest dieser hochkonzentrierten Lösungen, der in Berührung mit dem Bodenkörper blieb, verminderte nun in folgender Weise seinen Kupfergehalt:

Tabelle 2.
18° C.

Kupfergehalt	Versuch 5		Versuch 6	
	Gramm/Liter	Mole/Liter	Gramm/Liter	Mole/Liter
Sofort nach dem Filtrieren. .	31·65	0·49	29·68	0·46
Nach 0 Std. 20 Min.	—	—	26·64	0·42
„ 1 „	—	—	18·52	0·29
„ 2 „	6·30	0·10	10·52	0·16
„ 4 „	—	—	6·54	0·12
„ 6 „	4·90	0·08	—	—
„ 20 „	—	—	3·66	0·06
„ 28 „	2·82	0·054	—	—

Diese Entkupferung wird durch Temperaturerhöhung beschleunigt, durch Temperaturerniedrigung verlangsamt. Den Einfluss der Temperatur zeigt Fig. 1, bei der die Zeit die Abszisse, der *Cu*-Gehalt die Ordinate bildet. Die Kurven beziehen sich auf Schüttelversuche von

$Cu(OH)_2$ mit Lauge der gleichen Konzentration von 12·5 norm. bei 50°, 18° und 0°. *a* mit 20, *b* mit 6 g $Cu(OH)_2$.

Wenn hiernach zu Beginn so sehr viel grössere Kupfermengen in Lösung sind als nach längerer Zeit, so muss das Kupfer sich mit der Zeit aus der ursprünglichen Lösung in irgendeiner Form ausscheiden. Es zeigte sich denn auch, dass, wenn man $Cu(OH)_2$ mit einer starken Lauge kurze Zeit schüttelte und dann filtrierte, aus dem klaren tiefblauen Filtrat sich schwarze Niederschläge abschieden, indem sich die Lösung in derselben Weise wie bei den nicht filtrierten, mit Boden-

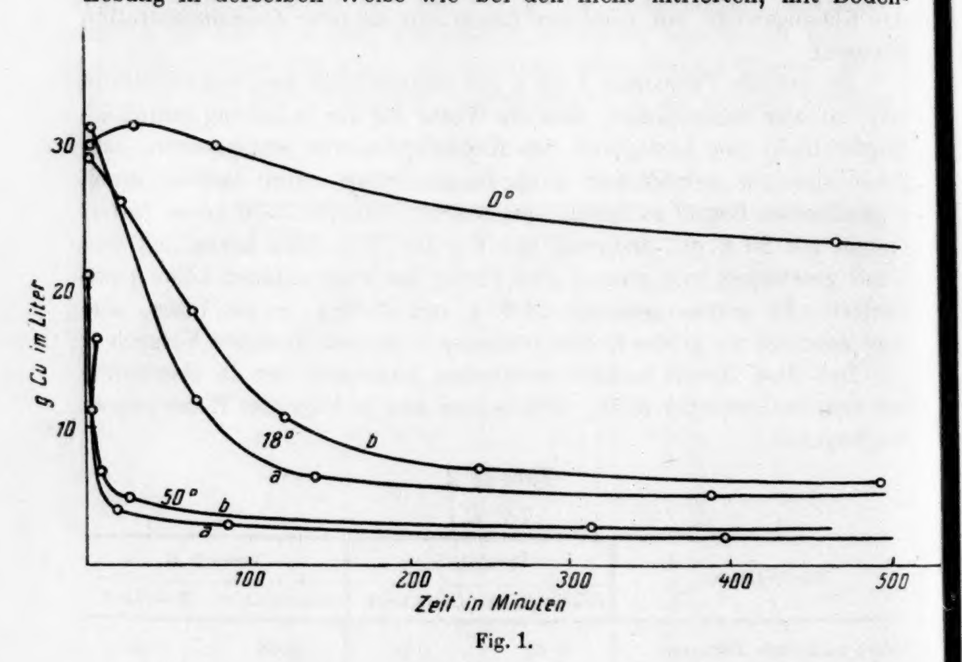


Fig. 1.

körper in Berührung bleibenden Lösungen, zeitlich mehr und mehr entkupferte.

In der Natronlauge gleicher Konzentration von 12·5 norm. wurde beim Schütteln mit CuO nach 41 Tagen ein Gehalt von nur 0·54 g *Cu* im Liter gefunden[1]).

Ist auch nicht sicher, dass der obige Wert von etwa 30 g *Cu* im Liter der Löslichkeit des $Cu(OH)_2$ entspricht, so kann diese doch nicht

[1]) Als Kupferoxyd wurde, wenn nicht anders angegeben, ein Präparat benutzt, welches durch Erhitzen von $Cu(OH)_2$ auf 300° erhalten wurde. Dieses büsste beim Glühen kein Gewicht mehr ein.

geringer sein. Es handelt sich um einen Minimalwert; man sieht, dass die Löslichkeit des $Cu(OH)_2$ jedenfalls ganz erheblich grösser ist als die des Oxyds und es ist selbstverständlich, dass das Hydroxyd unbeständig unter *NaOH* sein muss.

Die Erscheinungen liessen sich also einfach so deuten, dass sich das $Cu(OH)_2$ zufolge seiner grösseren Löslichkeit in grosser Menge löst und nun in bezug auf das geringer lösliche *CuO* übersättigte Lösungen bildet, aus denen sich dieses ausscheidet, wenn nicht ein Umstand gegen eine so einfache Deutung spräche.

Nehme ich $Cu(OH)_2$ und schüttele es mit *NaOH*-Lösung bestimmter Konzentration, so muss trotz der nach

$$Cu(OH)_2 = CuO + H_2O$$

erfolgenden Umwandlung die Konzentration an *Cu* eine konstante sein — im Gleichgewicht — so lange noch festes $Cu(OH)_2$ vorhanden ist, sofern das entstehende *CuO* eine isolierte Phase bildet. So wie aber die Umwandlung des $Cu(OH)_2$ sich vollzogen hat, sollte die *Cu*-Konzentration auf einen wieder konstanten tieferen, dem *CuO* entsprechenden Wert absinken.

Wenn man die Abhängigkeit der Konzentration des *Cu* von der Schütteldauer graphisch darstellt, hätte man folgendes Bild, Fig. 2, erwarten sollen.

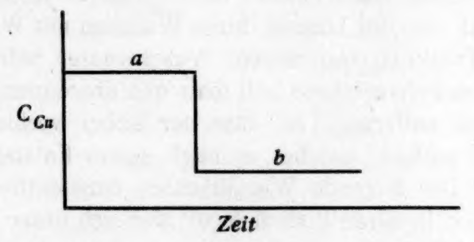


Fig. 2.

Die beiden Horizontallinien *a* und *b* entsprächen der Löslichkeit des $Cu(OH)_2$ bzw. *CuO*, der Abfall der Kurve dem Zeitmoment, wo eben die letzte Spur $Cu(OH)_2$ verschwunden ist. Der tatsächliche Verlauf der Entkupferungskurve ist aber, wie die obige Fig. 1 lehrt, ein anderer, allmählicher, nicht sprungweiser.

Dieses allmähliche Sinken der *Cu*-Konzentration ist bei der oben als möglich angenommenen einfachen Reaktion nicht zu verstehen. Nimmt man zur Erklärung etwa an, dass sich sämtliches $Cu(OH)_2$ sehr schnell löst und nun das *CuO* sehr langsam ausscheidet, so ist

für diese allmähliche Ausscheidung keine plausible Erklärung zu finden, da doch, wie aus der anfänglich sehr schnell erfolgenden Entkupferung hervorgeht, CuO alsbald als Keim vorhanden ist. Jedenfalls hätte sofort nach Absinken der *Cu*-Konzentration von dem Höchstwert — weil dies dem Verschwinden des $Cu(OH)_2$ entsprach — der Bodenkörper aus CuO bestehen müssen.

Die Untersuchung der Bodenkörper konnte also allein hier eine weitere Aufklärung bringen.

Gesetzt den Fall, es handle sich tatsächlich um den Vorgang

$$Cu(OH)_2 \rightarrow CuO + H_2O$$

so war noch denkbar, dass $Cu(OH)_2$ und CuO nicht gesonderte Phasen, sondern als feste Lösung eine Phase bilden, und wenn beide sich in allen Mengenverhältnissen fest lösen, so sind Produkte möglich, die zwischen den Grenzen der Löslichkeit der $Cu(OH)_2$ und CuO alle möglichen Löslichkeitswerte aufweisen.

Ob solche feste Lösungen oder ob CuO als Bodenkörper vorlag, liess sich durch eine Bestimmung des Wassergehaltes desselben ermitteln. Die Bestimmung des Wassergehaltes eines unter einer Lösung entstandenen oder befindlichen Niederschlags, erscheint zunächst schwierig.

Der Niederschlag muss zwecks seiner Analyse nach dem Filtrieren zunächst einmal von der Lösung durch Waschen mit Wasser und dann wieder durch Trocknen von diesem Waschwasser befreit werden.

Welches Trockenverfahren soll man nun anwenden, um nur dieses Waschwasser zu entfernen, so dass der dabei verbleibende Körper nur das Wasser enthält, welches er nach seiner Entstehung unter der Lösung besass? Der folgende Weg erschien einwandfrei.

Wenn man z. B. einen Bodenkörper, der sich unter x norm. $NaOH$ gebildet hat, abfiltriert, mit Wasser wäscht und über derselben x norm. $NaOH$ im Exsikkator trocknet, so kann in dem Exsikkator dem Bodenkörper nicht mehr Wasser entzogen werden als bei der direkten Berührung.

Wenn man dann den zur Gewichtskonstanz getrockneten Körper glüht, so kann der nunmehr eintretende Verlust als der Wassergehalt des Bodenkörpers angesehen werden.

Nachdem die Niederschläge über $NaOH$ gewichtskonstant geworden waren, wurden sie geglüht. Der hierbei eintretende Gewichtsverlust wurde als Wassergehalt der Bodenkörper angesprochen und ist in Molen H_2O auf 1 Mol CuO angegeben.

Versuch 7.

12·36 norm. $NaOH$ 37 Tage mit $Cu(OH)_2$ geschüttelt.
Konzentration der Lauge an Cu am Schluss 1·52 g im Liter. Bodenkörper abgesaugt und mit Wasser gewaschen, im Exsikkator über 12·36 norm. $NaOH$ stehen gelassen.

Gewicht nach Tagen	Gramm
5	1·8734
9	1·0057
21	0·6377
40	0·6373
Nach dem Glühen	0·6041
Differenz	0·0332

= 0·243 Mol H_2O auf 1 Mol CuO

Versuch 8.

9·8 norm. $NaOH$ 38 Tage mit $Cu(OH)_2$ geschüttelt.
Konzentration der Lauge an Cu 0·62 g im Liter am Schluss. Bodenkörper mit Wasser gewaschen und über 9·8 norm. $NaOH$ im Exsikkator getrocknet.

Gewicht nach Tagen	Gramm
4	0·8173
8	0·5593
20	0·4088
39	0·4086
Nach dem Glühen	0·3825
Differenz	0·0261

= 0·302 Mol H_2O auf 1 Mol CuO

Hiernach schien es sicher zu sein, dass die Niederschläge Wasser enthielten. Die Befreiung derselben aber vom Waschwasser über $NaOH$ derselben Konzentration, in der sie entstanden waren, erforderte lange Zeit, besonders bei den verdünnten Laugen.

Es wurde deshalb versucht, ob das Trocknen über konzentrierter Schwefelsäure zu wesentlich anderen Resultaten führt.

Hierbei zeigte es sich, dass die über $NaOH$ zur Gewichtskonstanz getrockneten Niederschläge über konzentrierter H_2SO_4 weiter an Gewicht abnahmen, indessen nie soweit, dass der Wasserverlust bis zum CuO führte.

So enthielt der beim Schütteln von $Cu(OH)_2$ mit 12·36 norm. $NaOH$ erhaltene Niederschlag:

nach dem Trocknen über 12·36 norm. $NaOH$
0·243 Mol. H_2O auf 1 Mol CuO
nach dem Trocknen über konzentrierter H_2SO_4
0·204 Mol. H_2O auf 1 Mol CuO
} durch Glühen bestimmt.

Bei anderen Bodenkörpern lag die Sache ähnlich.

Versuch 9.

Bodenkörper aus 12·9 norm. $NaOH$ enthielten

		Nach dem Trocknen über 12·9 n. $NaOH$	Nach dem Trocknen über konz. H_2SO_4
Mole H_2O auf 1 Mol CuO	I	0·353	0·275
	II	0·256	0·189

Hieraus geht hervor, dass die Niederschläge zweierlei Wasser enthalten: adsorbiertes und chemisch gebundenes. Der Gehalt des ersteren ist von dem Dampfdruck des Trockenmittels abhängig und gehorcht in seinen Beziehungen den bekannten Adsorptionsgesetzen. Der Gehalt des chemisch gebundenen Wassers ist dagegen vom Dampfdruck unabhängig. Über Natronlauge der Lösungskonzentration getrocknet, behält der Niederschlag also das chemisch gebundene und adsorbierte Wasser, über konzentrierter Schwefelsäure dagegen nur das erstere.

Die Richtigkeit dieser Anschauung zeigt sich auch darin, dass der über Schwefelsäure getrocknete Niederschag sein Adsorptionswasser wieder aufnimmt, wenn man ihn erneut über Natronlauge bringt.

Versuch 10.

Bodenkörper über 12 norm. $NaOH$ zur Gewichtskonstanz belassen.

Bodenkörper	Gramm
Gewicht	2·4627
über konz. Schwefelsäure . .	2·4533
wieder über 12 n. $NaOH$ . .	2·4632

Versuch 11.

Bodenkörper	Gewicht
über konz. Schwefelsäure . .	1·1926
„ 12·4 n. $NaOH$	1·1987
„ konz. H_2SO_4	1·1919
„ 12·4 n. $NaOH$	1·1972

Der Umstand, dass die sämtlichen untersuchten Bodenkörper nach dem Trocknen über Schwefelsäure noch beträchtliche Mengen Wasser enthielten, zeigte an, dass hier chemisch gebundenes Wasser vorliegt in Gestalt von $Cu(OH)_2$. Schon die ersten Versuche zeigten, dass dasselbe bei Anwendung von Natronlauge nicht konstant war und es galt, zu untersuchen, wovon es abhängig war. Da zunächst nur die Kenntnis des als $Cu(OH)_2$ gebundenen Wassers interessierte, so konnten die zur Untersuchung gelangenden Niederschläge über Schwefelsäure getrocknet werden[1]).

Zunächst war die Frage zu erledigen: Rührt der Gehalt der Niederschläge an chemisch gebundenem Wasser daher, dass ein Teil des $Cu(OH)_2$ sich der Umwandlung zu CuO entzogen hat, dass also ein Gemisch von CuO mit $Cu(OH)_2$ vorliegt?

Zu dem Ende wurde folgendermassen verfahren: $Cu(OH)_2$ wurde mit Lauge kurze Zeit geschüttelt und die entstandene tiefblaue Lösung vom Bodenkörper getrennt. Aus diesen klaren Lösungen fielen sekundäre braune Bodenkörper; diese enthielten ebenfalls chemisch gebundene Wasser.

Aus den Versuchen 12, 13 und 14 geht unzweideutig hervor, dass der Wassergehalt der Bodenkörper nicht von unverändertem $Cu(OH)_2$ herrührt und dass derselbe in der Weise von dem Cu-Gehalt der Lösung abhängt, aus der sie entstehen, dass, je grösser der letztere um so grösser auch der erstere ist.

Versuch 12.

100 ccm 12·94 norm. $NaOH$ mit 5 g $Cu(OH)_2$ 5 Minuten geschüttelt, zentrifugiert und die überstehende Lösung filtriert; sie enthielt 25·5 g Cu im Liter.

Nach 13 Stunden wurde der erste entstandene Niederschlag isoliert, nach 8 Tagen der zweite, aus dem Filtrat des ersten entstandene.

Analyse nach	Gehalt der überstehenden Lösung Cu in Gramm/Liter	Mole H_2O auf 1 Mol CuO im Niederschlag
13 Stunden	14·0	0·243
5 Tagen	8·8	0·189

[1]) Um die Trocknung der Bodenkörper zu beschleunigen, wurde bei späteren Versuchen so verfahren, dass nach dem Waschen mit Wasser bis zur Alkalifreiheit mit Alkohol und Äther nachbehandelt und nach dem Verdunsten des letzteren über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz stehen gelassen wurde. Besondere Versuche zeigten, dass diese Nachbehandlung keine Änderung der Resultate hervorrief.

Versuch 13.

200 ccm 12·9 norm. $NaOH$ mit 12 g $Cu(OH)_2$ 5 Minuten geschüttelt; vom Bodenköper getrennt schied die klare Lösung mit 31·02 g Cu im Liter sekundäre Bodenkörper ab, die untersucht wurden.

Analyse nach	Gehalt der überstehenden Lösung Cu in Gramm/Liter	Mole H_2O auf 1 Mol CuO im Niederschlag
1¹/₄ Stunden	15·8	0·249
4 „	13·08	0·232
3 Tagen	8·90	0·184

Versuch 14.

200 ccm 12·8 norm. $NaOH$ mit 12 g $Cu(OH)_2$, 5 Minuten geschüttelt; vom Bodenkörper getrennt, schied die klare Lösung mit 28·30 g Cu im Liter sekundäre Bodenkörper ab, die enthielten

Analyse nach	Gehalt der überstehenden Lösung Cu in Gramm/Liter	Mole H_2O auf 1 Mol CuO im Niederschlag
4 Stunden	11·38	0·275
6 Tagen	7·40	0·189

Wegen der Geschwindigkeit, mit der die Entkupferung erfolgt, war es bisher nicht möglich gewesen, solche Niederschläge auf ihren Wassergehalt hin zu untersuchen, die zu Beginn nach eben erfolgter Sättigung mit $Cu(OH)_2$, also aus an Cu höchstkonzentrierten Lösungen fielen; dieses war aber von grösstem Interesse.

Der Umstand, dass die Entkupferung in verdünnten Laugen mit geringerer Geschwindigkeit vor sich ging, führte dazu, mit solchen eine Versuchsreihe über den Zusammenhang zwischen Wassergehalt des Bodenkörpers und Cu-Konzentration der Lösung durchzuführen. Diesen Versuchen kam noch der Umstand zustatten, dass ein $Cu(OH)_2$-Präparat zur Verfügung stand, dessen Entwässerungsgeschwindigkeit geringer war als das früher verwendete.

Bei den Versuchen 15, 16 und 17 wurden die primären Bodenkörper, also nicht die aus der Lösung nach dem Filtrieren ausgeschiedenen untersucht, was unbedenklich deshalb geschehen konnte, da nachgewiesen war, dass der Wassergehalt nicht von unverändertem $Cu(OH)_2$ herrührt.

Versuch 15[1]. 150 ccm 8·9 norm. $NaOH + 4$ g $Cu(OH)_2$.

Stunden nach Beginn des Schüttelns	Gehalt		Farbe des Bodenkörpers
	der Lösung Mol Cu in Liter	des Bodenkörpers Mol H_2O auf 1 Mol Cu	
20	0·1150	1·020	himmelblau
49	0·0975	0·768	graugrün
72	0·0588	0·139	braun
120	0·0300	0·217	dunkelbraun
218	0·0230	0·085	schwarz
312	0·0211	0·081	„
428	0·0208	0·078	„
675	0·0175	0·070	„
988	0·0167	0·071	„
2081	0·0144	0·069	„

Versuch 16. 200 ccm 8·9 norm. $NaOH + 12$ g $Cu(OH)_2$.

Stunden nach Beginn des Schüttelns	Gehalt		Farbe des Bodenkörpers
	der Lösung Mol Cu in Liter	des Bodenkörpers Mol H_2O auf 1 Mol CuO	
27	0·1031	0·826	graugrün
53	0·0242	0·089	braun
105	0·0170	0·071	schwarz
311	0·0144	0·068	„
616	0·0130	0·067	„
1610	0·0132	0·062	„

Versuch 17. 160 ccm 6·1 norm. $NaOH + 4$ g $Cu(OH)_2$.

Stunden nach Beginn des Schüttelns	Gehalt		Farbe des Bodenkörpers
	der Lösung Mol Cu in Liter	des Bodenkörpers Mol H_2O auf 1 Mol Cu	
18	0·0401	0·985	blau
66	0·0387	0·976	blaugrün
118	0·0378	0·945	„
215	0·0358	0·857	graugrün
310	0·0197	0·431	braun
382	0·0113	0·130	schwarz
426	0·0102	0·124	„
695	0·0077	0·117	„
1002	0·0071	0·117	„
1960	0·0069	—	„

[1] Bei den Versuchen 15 bis 17 wurden soviel Flaschen zum Schütteln angesetzt, wie Bestimmungen ausgeführt wurden.

Die Resultate sind zur Herstellung des Schaubildes Fig. 3 verwendet worden. Als Abszissen dienen die Anzahl Mole H_2O auf 1 Mol CuO, als Ordinaten die Cu-Konzentration der überstehenden Lauge. Wir haben also hier einen Überblick über die Löslichkeiten der verschiedenen Körper mit verschiedenem Wassergehalt und sehen, dass diese ungezwungen nach rechts — mit Ausnahme je einer Un-

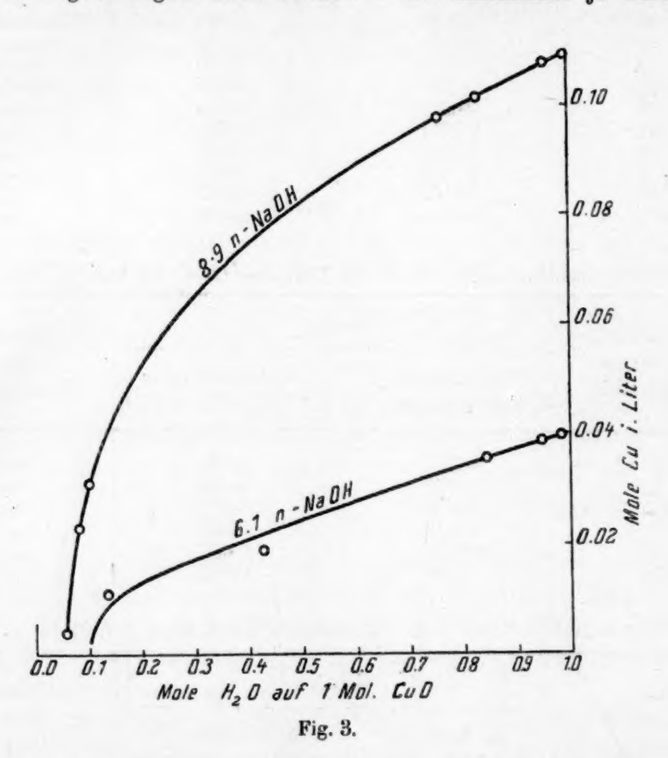


Fig. 3.

stetigkeit links — als gerade Linie bis zur Löslichkeit verläuft, die ein Niederschlag der Zusammensetzung $CuO\,H_2O$ also $Cu(OH)_2$ besitzt.

Da die Mole H_2O auf 1 Mol Cu mit 100 multipliziert die Molprozente $Cu(OH)_2$ in einem Gemisch von $Cu(OH)_2$ und CuO ergeben, so bleibt das Bild dasselbe, wenn wir letztere als Abszisse wählen.

Um aus diesen Resultaten die Folgerungen zu ziehen, müssen wir die folgenden Überlegungen anstellen.

Wir denken uns, dass die Reaktion

$$Cu(OH)_2 = CuO + H_2O$$

nicht stattfindet, dass aber das Hydroxyd sowohl wie das Oxyd denselben Stoff, nämlich Kupfer in irgendeiner Form in Lösung sendet, dessen Konzentration ihrer Löslichkeit proportional ist. Wir denken uns dann weiter Gemische von Hydroxyd und Oxyd in allen denkbaren Molverhältnissen hergestellt und die Kupferkonzentration über denselben in einer gegebenen Lauge bestimmt und graphisch dargestellt, die *Cu*-Konzentration als Ordinaten, das Molmischungsverhältnis als Abszissen.

1. Bilden Hydroxyd und Oxyd zwei gesonderte Phasen, so werden wir das Bild der punktierten Kurve in Fig. 4 bekommen. Hat man

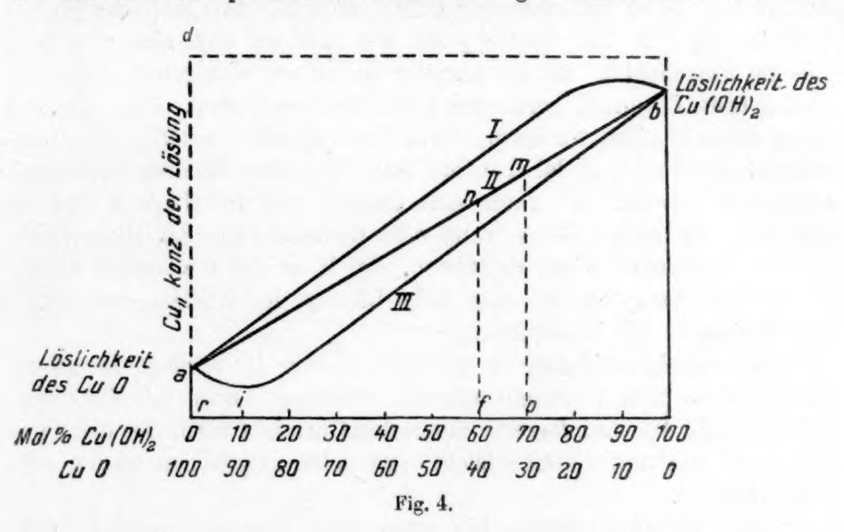


Fig. 4.

nur *CuO*, so ist die *Cu*-Konzentration *a*. Kommt $Cu(OH)_2$ hinzu, so steigt sie sofort auf $a + b = d$, wo $b =$ Löslichkeit des $Cu(OH)_2$ bedeutet (sofern die zugegebene ausreicht, um die Sättigung herbeizuführen).

2. Bilden beide feste Lösungen in allen Verhältnissen, dann sind die in den 3 Kurven Fig. 4, I, II und III dargestellten Fälle möglich.

3. Erfolgt die feste Lösung in begrenzten Verhältnissen, bilden sich etwa zwei gesättigte Lösungen wie beim Äther—Wasser zwei flüssige, so werden die letztgenannten Kurven durch horizontale Zwischenstücke unterbrochen.

Die tatsächlich obwaltenden, durch Fig. 3 wiedergegebenen Verhältnisse lassen erkennen, dass wir es mit dem Fall 2 zu tun haben, dass also das Hydroxyd und Oxyd in allen Verhältnissen sich fest

lösen und dass sich diese festen Lösungen mit ihren flüssigen Lösungen ins Gleichgewicht setzen.

Diese Gleichgewichte sind nun aber nicht stabil, denn aus den Versuchen, die uns zur Konstruktion der Fig. 3 dienten, geht hervor, dass das Anfangsgleichgewicht, welches sich beim Behandeln der Lauge mit $Cu(OH)_2$ einstellt, und in unsern Kurven ganz rechts gelegen ist, sich mit der Zeit auf diesen Kurven nach links verschiebt.

Dies kommt eben daher, dass die Reaktion

$$Cu(OH)_2 = CuO + H_2O$$

stattfindet. Diese Entwässerung erfolgt aber so, dass sich das jeweils gebildete CuO in dem $Cu(OH)_2$ fest löst bzw. so, dass sich eine feste Lösung ausscheidet. Sie kann weiter nur so vor sich gehen, dass Produkte, feste Lösungen geringerer Löslichkeit entstehen. Lage Fig. 4, I kann deshalb nicht vorliegen, denn dann könnte $Cu(OH)_2$ nicht entwässert werden, weil dabei sofort feste Lösungen höherer Löslichkeit entstehen würden. Es kann sich deshalb nur um Lage II oder III handeln. In beiden Fällen kann eine Entwässerung des Hydroxydes, wie sie beobachtet wird, stattfinden. Bei II ist das schliesslich stabile Endprodukt CuO, bei III eine feste Lösung der Zusammensetzung i des Minimums der Löslichkeit.

Gleichgültig zunächst, ob die Lage II oder III vorliegt, ist zu erwarten, dass beim Schütteln ein und derselben Lauge mit CuO oder mit $Cu(OH)_2$ ein und derselbe Endzustand erreicht wird, der insonderheit durch ein und dieselbe leicht bestimmbare Cu-Konzentration ausgezeichnet ist.

Nach dieser Richtung hin angestellte Versuche zeigten, dass selbst nach sehr langem Schütteln die Konzentration der mit CuO behandelten Lauge stets hinter der mit $Cu(OH)_2$ behandelten zurückbleibt.

Versuch 18.

Konzentration der Lauge	Geschüttelt mit	Dauer in Tagen	Gramm Cu in Liter
12·5 n.	$Cu(OH)_2$	83	1·20
	CuO (geglüht)	41	0·54
10·0	$Cu(OH)_2$	84	0·78
	CuO	41	0·30
7 n.	$Cu(OH)_2$	84	0·37
	CuO	41	0·15

Bei diesen Versuchen änderte sich die Kupferkonzentration innerhalb der letzten acht Beobachtungstage nicht und es ist demnach anzunehmen, dass in beobachtbarer Zeit eine Gleichheit nicht eintreten wird.

Wir wollen uns zunächst mit der Geschwindigkeit der Entwässerung des $Cu(OH)_2$ bzw. der Hand in Hand gehenden Entkupferung der Laugen noch einmal befassen. Aus Fig. 5 ist dieselbe für 8·9 und 6·9 norm. $NaOH$ zu ersehen.

Es zeigte sich in beiden Fällen dasselbe Bild. Zunächst ein langsames Abfallen der Zeitkurve, dann ein verstärktes und schliesslich eine Verflachung. Das erste horizontalere Stück ist bei der verdünnten

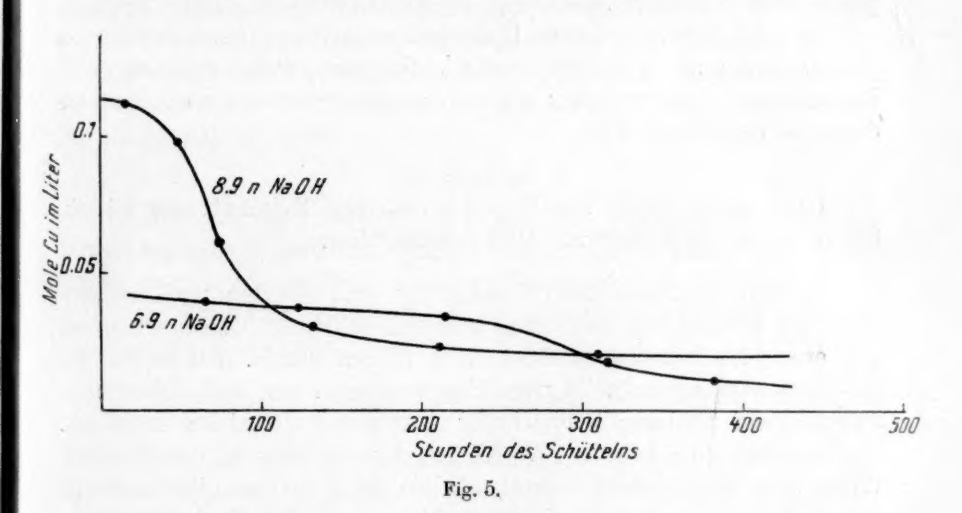


Fig. 5.

Laugen länger (bei 6·9 etwa 200 Stunden) als bei der konzentrierten (8·9 etwa 60 Stunden). Bei noch konzentrierteren Laugen ist dieses horizontale Stück infolgedessen auf wenige Stunden zusammengeschrumpft, wie die Daten von Versuch 5 und 6 zeigen.

Der Grund für diesen zeitlichen Verlauf der Entkupferung ist in folgendem zu suchen. Alle Lösungen des $Cu(OH)_2$ sind, ehe sie den Endzustand, dem sie zustreben, erreicht haben, metastabil. Wie wir später sehen werden, ist die Differenz in der Löslichkeit von reinem $Cu(OH)_2$ und reinem CuO um so grösser, je stärker die Lauge ist. Die an CuO gesättigten Laugen kommen jenem Endzustand sehr nahe. Daher muss auch aus den stärkeren mit $Cu(OH)_2$ gesättigten Laugen mehr Niederschlag fallen, wenn sie in den stabilen Zustand übergehen, als aus den schwachen Laugen. Nun steigt, wie aus Fig. 1 und auch

noch aus vielen anderen Versuchen (z. B. Nr. 15 und 16) hervorgeht, die Entkupferungsgeschwindigkeit deutlich mit der Menge des Bodenkörpers; infolgedessen ist einmal der Entkupferungsvorgang ein sich selbst beschleunigender, weil mit seinem Fortschreiten eben die Niederschlagsmenge wächst, und weiter tritt diese Beschleunigung um so früher in Erscheinigung, je stärker die Lauge ist, weil aus den oben erwähnten Gründen das Anwachsen der Niederschlagsmenge hier schneller erfolgt. Das spätere Abflauen kommt dann daher, dass man sich dem stabilen Zustand nähert, womit ja jede Geschwindigkeit eines Vorgangs abnimmt. Die Kurven in Fig. 5 haben in der Tat das Gepräge einer Autokatalyse.

Es zeigt sich weiter, dass Hydroxydlösungen von einer bestimmten Konzentration ab sich nicht mehr entkupfern, wenn man sie vom Bodenkörper abfiltriert, dass sie es hingegen weiter tun, wenn man sie damit in Berührung lässt.

Versuch 19.

100 ccm 10 norm. $NaOH + 4$ g $Cu(OH)_2$, 2 Monate geschüttelt, hatten einen Cu-Gehalt von 0·72 Gramm/Liter.

100 ccm 10 norm. $NaOH + 4$ g $Cu(OH)_2$ wurden nach kurzem Schütteln filtriert und die Lösung weiter so behandelt, dass stets, wenn sich etwas Niederschlag gebildet hatte, filtriert wurde. Als hierbei die Cu-Konzentration auf 2·76 g im Liter herabgegangen war, schied sich während der weiteren Beobachtung über 4 Monate nichts mehr ab.

So blieb eine 12 norm. $NaOH$ mit 4 g $Cu(OH)_2$ in der gleichen Weise von Niederschlag befreit, als sie 5·6 g Cu im Liter enthielt, monatelang klar, während sie in Berührung mit dem Bodenkörper in 2 Monaten auf 1·2 g Cu im Liter herunterging.

Man kann für diese Erscheinungen am besten eine Erklärung finden, wenn man sich die Vorgänge bei der Entwässerung vergegenwärtigt.

Zunächst erfordert die Frage eine Aufklärung: Ist die Entwässerung der $Cu(OH)_2$ so zu verstehen, wie die kristallwasserhaltiger Salze, dass das Hydroxyd unter der Lauge wegen deren geringer Wasserdampftension sein Wasser abgibt, mit andern Worten vollzieht sich die Entwässerung direkt an der festen Phase? Dieses ist zu verneinen, denn

1. Müssten dann die aus $Cu(OH)_2$ entstehenden CuO-Moleküle, da sie ja nachgewiesenermassen keine isolierte Phase bilden, sondern eine feste Lösung, in das unveränderte $Cu(OH)_2$ hineindiffundieren, was unwahrscheinlich ist.

2. Müsste dann auch das $Cu(OH)_2$ oder eines der bei der Entwässerung entstehenden Produkte im Exsikkator Wasser abgeben, was nicht zutrifft, während sie es unter der Lauge tun.

Vielmehr muss geschlossen werden, dass die Entwässerung nur mit Hilfe der Lösung vor sich geht, indem die Körper erst in Lösung gehen und die festen Lösungen sekundär abgeschieden werden.

Natürlich ist das blaue Hydroxyd im Exsikkator über einer konzentrierten Lauge nicht im Gleichgewicht, weil es bei der direkten Berührung mit der Lauge sich verändert. Wenn es trotzdem kein Wasser abgibt, so ist das auf innere Reibungswiderstände zurückzuführen. Dass die vom Bodenkörper abfiltrierten Lösungen die braunen Körper sekundär ausscheiden, wurde ja in der Tat erwiesen.

Diese sekundär ausgeschiedenen Körper lösen sich zu derselben *Cu*-Konzentration in frischer Lauge, wie sie die Lauge aufweist, aus der sie entstanden sind.

Versuch 20.

100 ccm 10 norm. $NaOH + 4$ g $Cu(OH)$ wurden gerchüttelt, bis die Lösung eine Konzentration zeigte = 3·4 g *Cu* im Liter. Der Bodenkörper wurde abfiltriert und mit 100 ccm frischer 10 norm. *NaOH* kurze Zeit von Hand geschüttelt. In der entstandenen Lösung befanden sich 3·15 g *Cu* im Liter.

Die Lösungsgeschwindigkeit ist gleich der des $Cu(OH)_2$ eine sehr grosse.

Denken wir uns, der Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Zusammensetzung der Bodenkörper sei durch die Fig. 4 II gegeben. Eine Lösung der Zusammensetzung *m* kann Niederschläge der Zusammensetzung *o* bis *r* bilden, weil sie bezüglich aller dieser übersättigt ist. Zur Ausscheidung derselben wird Zeit benötigt und zwar um so mehr — wie die Untersuchung der Entkupferungsgeschwindigkeit lehrt — je geringer die Konzentration des Kupfers der Lösung, je mehr die Entwässerung des Bodenkörpers fortgeschritten ist. Von den möglichen Niederschlägen *o* bis *r* wird also am schnellsten der unter diesen Umständen wasserreichste *o* fallen. Fällt nun nach einiger Zeit ein Niederschlag *f*, wobei die Konzentration der Lösung auf *n* absinkt, so ist diese ungesättigt am vorher ausgeschiedenen *o*. Dieses wird sich infolgedessen wieder lösen; die Konzentration erhebt sich auf *m*, wodurch die Lösung übersättigt wird an *f*. Dieses wird sich deshalb ausscheiden, nunmehr aber mit grösserer Geschwindigkeit, da es schon vorhanden ist und als Keim wirkt.

In dieser Weise bewegt sich das Gleichgewicht mit immer kleiner werdender Geschwindigkeit dem stabilen Endzustand zu. Bei einer übersättigten Salzlösung veranlasst die erste Ausscheidung eines einzigen Kriställchens als Keim diejenige der gesamten in übersättigter Lösung befindlichen Salzmasse, weil diese eine einheitliche Zusammensetzung besitzt. Hier dagegen kann die erste Ausscheidung die folgenden nicht veranlassen, weil sie in bezug auf diese metastabil ist. Hier wirken vielmehr die späteren Niederschläge auf Lösungen der früheren auslösend. Die zeitlich nacheinander erfolgenden Ausscheidungen sind eben hier verschiedener Zusammensetzung.

Bei der Entwässerung des Hydroxyds zum Oxyd haben wir also eine Stufenreaktion vor uns, bei der wir in der Lage sind, die auf dem Wege zum stabilen Endzustand sich intermedär einstellenden metastabilen Gleichgewichte zu beobachten, weil die Lösungsgleichgewichte sich schnell herstellen, während die Entwässerung langsam verläuft.

Dass bei der Entkupferung der Lösungen Keimwirkungen eine Rolle spielen, geht aus Versuch 19 hervor, bei dem sich zeigte, dass Lösungen, die man in Berührung mit dem Niederschlag belässt, sich weitgehender entkupfern, als solche, die man davon befreit.

Es liegt also so, dass die metastabilen Lösungen hoher *Cu*-Konzentration auch ohne Keime Niederschläge fallen lassen, von einer gewissen Konzentration ab aber nur mit Keim.

Diese Keimwirkung muss aber besonderer Art sein.

Es zeigte sich nämlich, dass in einer $NaOH$ ein und derselben Konzentration die Entkupferung um so schneller erfolgt, je mehr $Cu(OH)_2$ mit ihr geschüttelt wurde (Fig. 1 und Versuch Nr. 15 und 16). Da das gedachte Spiel des Sichlösens eines wasserreicheren Bodenkörpers und des Sichausscheidens eines wasserärmeren sich an einer grösseren Menge Substanz vollziehen muss, um zu einem gleichen Grad der Entkupferung zu gelangen, wenn mehr $Cu(OH)_2$ genommen wird, so sollte man eher das Gegenteil erwarten.

Folgende Erwägungen bringen eine mögliche Erklärung. Das $Cu(OH)_2$ zeigt nämlich die Erscheinung des Alterns, wobei, ohne dass sich sein Wassergehalt ändert, seine Löslichkeit abnimmt. Es ist anzunehmen, dass auch bei den festen Lösungen das gleiche zutrifft.

Nehmen wir wieder eine Lösung der *Cu*-Konzentration m. Sie scheidet zunächst eine feste Lösung o aus. Altert nun diese, so sinkt, ohne dass sich ihr Wassergehalt ändert, ihre Löslichkeit, nehmen wir an auf n, d. h. auf diejenige einer festen Lösung der Zusammensetzung f.

Es hätten dann also zwei Bodenkörper verschiedenen Wassergehaltes, d. h. zwei verschiedene feste Lösungen, das gealterte *o* und das junge *f* die gleiche Löslichkeit *n*. Da nun alle Lösungen einer *Cu*-Konzentration $> n$ bezüglich des gealterten *o* übersättigt sind, so werden sie durch letztere entkupfert.

Diese Keimwirkung wird zwar stattfinden, ob viel oder wenig Bodenkörper da ist, die Zahl der Keime wird aber im ersten Falle grösser sein.

Hiernach setzt sich die Entkupferung aus zwei Vorgängen zusammen. Der eine — die Bildung der festen Lösungen — vollzieht sich in der flüssigen Phase, der andere — die Alterung — in der festen.

Sobald der Kupfergehalt einer Lösung so weit gesunken ist, dass sie von allein, d. h. ohne Keim, keine festen Lösungen mehr auszuscheiden vermag, muss die Entkupferung aufhören, wenn wir vom zuvor gebildeten Niederschlag abfiltrieren.

Lassen wir ihn jedoch in Berührung mit dieser Lösung, so bildet er durch Alterung weniger lösliche Keime, die eine weitere Entkupferung mit sich bringen. Das ist denn auch, wie oben gezeigt wurde, der Fall.

Denken wir uns, die Lösung der Konzentration *n* sei eine solche Lösung, aus der ohne Keim kein Niederschlag mehr fällt, so wäre denkbar, dass nun die Entkupferung weiter geht, selbst wenn wir einen Niederschlag der Zusammensetzung *o*, der doch eigentlich nur auf Lösungen einer *Cu*-Konzentration $> m$ als Keim wirken sollte, zusetzen, wenn nämlich durch Alterung seine Löslichkeit unter die eines Körpers *f* gesunken ist.

Wenn eine solche durch Alterung bewirkte Keimwirkung nicht vorhanden wäre, dann könnte die Entkupferung eben nur bis zur Konzentration solcher Lösungen erfolgen, die von allein keinen Niederschlag zu bilden vermögen.

Auf S. 111 und 112 befinden sich noch einige Messungsreihen, die als Ergänzung zu den bereits angeführten dienen können, indem auch aus ihnen hervorgeht, dass bei den verschiedensten Laugenkonzentrationen, von CuO und $Cu(OH)_2$ ausgehend, bei sehr langem Schütteln keine an *Cu* gleich konzentrierten Lösungen erhalten werden, weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch in der Wärme, wo sie sich allerdings näher kommen. Diese Messungen zeigen ferner, dass die mit CuO geschüttelten Laugen sehr bald eine konstante *Cu*-Konzentration annehmen, während die mit $Cu(OH)_2$ geschüttelten hierzu lange Zeit gebrauchen. Es möchte daher scheinen, als ob von

seiten des *CuO* das Gleichgewicht erreicht ist, nicht aber von seiten des $Cu(OH)_2$.

Dagegen sprechen aber wieder Betrachtungen, welche mit der Frage im Zusammenhang stehen, ob Lage II oder III Fig. 4 vorliegt, ob also das wasserfreie *CuO* oder ein wasserhaltiges, d. h. eine feste Lösung von der Zusammensetzung eines Minimums *i* das stabile Endprodukt ist.

Aus dem Verlauf der Kurven Fig. 3 ist ein Minimum nicht zu erkennen. Wenn nun aber, wie man daraus schliessen könnte, die Lage II vorläge, so müsste das *CuO* als stabiles Endprodukt auf alle Lösungen, die kupferreicher sind, als seiner Sättigung entspricht und die beim Schütteln von $Cu(OH)_2$ mit Laugen regelmässig entstehen, als Keim entkupfernd wirken. Das tut es aber, wie Versuche zeigten, nicht.

Liegt nun die Lage III vor mit einer festen Lösung der Zusammensetzung *i* als stabilem Endprodukt, so hat das *CuO* eine grössere Löslichkeit als diese feste Lösung und muss sich darein verwandeln, was sich darin zu erkennen geben muss, dass das *CuO* nach längerem Schütteln mit *NaOH* wasserhaltig ist.

Das ist in der Tat der Fall, wie folgende Daten erweisen. Sie enthalten die Resultate der Untersuchung des Wassergehaltes der Bodenkörper nach dem Trocknen über Schwefelsäure von den Versuchen auf S. 110—112 zur Zeit der beiden letzten Kupferbestimmungen in Lösung und sollen nebenher dartun, dass, ebensowenig wie man von $Cu(OH)_2$ und *CuO* ausgehend zu gleich an *Cu* konzentrierten Lösungen gelangt, man gleiche Bodenkörper erhält.

Tabelle 3.
$Cu(OH)_2$, 36 bzw. 50 Tage mit Natronlauge bei Zimmertemperatur geschüttelt.

Versuch Nr.	Normalität der Lauge	Mole *Cu*/Liter in Lösung		Mole H_2O auf 1 Mol *CuO* im Bodenkörper	
21	7·55	0·0086 0·0086	0·0086	0·064 0·085	0·075
22	10·00	0·0161 0·0154	0·0157	0·147 0·124	0·135
23	12·00	0·0261 0·0252	0·0257	0·197 0·212	0·205
24	13·59	0·0467 0·0415	0·0431	0·270 0·239	0·255
25	14·85	0·0654 0·0566	0·0610	0·327 0·352	0·339

Tabelle 4.

$Cu(OH)_2$, 25 bzw. 36 Tage mit Natronlauge bei 80° geschüttelt.

Versuch Nr.	Normalität der Lauge	Mole Cu/Liter in Lösung		Mole H_2O auf 1 Mol CuO im Bodenkörper	
26	8·70	0·0130 0·0127	0·0128	0·176 0·097	0·139
27	10·78	0·0208 0·0208	0·0208	0·143 0·179	0·161
28	12·70	0·0323 0·0324	0·0324	0·225 0·199	0·212
29	14·54	0·0480 0·0478	0·0479	0·287 0·340	0·314

Tabelle 5.

CuO, 27 bzw. 41 Tage mit Natronlauge bei 18° geschüttelt.

Versuch Nr.	Normalität der Lauge	Mole Cu/Liter in Lösung		Mole H_2O auf 1 Mol CuO im Bodenkörper	
30	10·00	0·0072 0·0072	0·0072	0·033 0·027	0·030
31	12·00	0·0129 0·0124	0·0127	0·049 0·051	0·050
32	13·54	0·0169 0·0160	0·0164	0·059 0·064	0·062
33	14·85	0·0198 0·0190	0·0194	0·073 0·062	0·067
34	16·20	0·0255 0·0242	0·0249	0·081 0·088	0·085

Tabelle 6.

CuO, 20 bzw. 34 Tage mit Natronlauge boi 80° geschüttelt.

Versuch Nr.	Normalität der Lauge	Mole Cu/Liter in Lösung		Mole H_2O auf 1 Mol CuO im Bodenkörper	
35	7·35	0·0068 0·0065	0·0066	0·033 0·026	0·030
36	12·00	0·0230 0·0288	0·0229	0·065 0·068	0·066
37	13·54	0·0326 0·0310	0·0318	0·075 0·081	0·078
38	14·85	0·0393 0·0390	0·0392	0·091 0·123	0·107
39	16·20	0·0522 0·0514	0·0518	0·098 0·106	0·102

Der Wassergehalt der Bodenkörper bei den beiden Bestimmungen, aus denen das Mittel genommen wurde, differiert nicht unerheblich, was dem Umstand zuzuschreiben ist, dass nur ungefähr 0·1 g zur Analyse kam. Immerhin kann an einer Wasseraufnahme beim CuO nach den vorliegenden Untersuchungen nicht gezweifelt werden. Das verwendete CuO war wasserfrei und da die Bodenkörper über Schwefelsäure getrocknet wurden, kann es sich nicht um Adsorptionswasser handeln.

Trotzdem fällt es schwer, auf Grund dieser Ergebnisse die Lage III anzunehmen, anzunehmen also, dass das stabile Endprodukt bei der Einwirkung von Natronlauge auf CuO und $Cu(OH)_2$ eine feste Lösung niedrigster Löslichkeit ist, aus folgendem Grunde.

Wenn das CuO danach löslicher ist als jenes Endprodukt, so müsste zunächst eine seiner Sättigung entsprechende Lösung entstehen, die sich dann entkupfert durch Ausscheidung einer $Cu(OH)_2$-, also wasserhaltigen festen CuO-Lösung, genau so wie beim $Cu(OH)_2$. Nun zeigt sich aber, dass Lösungen, die man durch Behandeln von $Cu(OH)_2$ mit Lauge erhalten hat, aufhören, Bodenkörper auszuscheiden bei Cu-Konzentrationen, die weit grösser sind als die, welche wir beim Behandeln von CuO mit $NaOH$ gleicher Konzentration erhalten. Warum also bei letzteren die Entkupferung weiter gehen soll als bei ersteren, ist nicht einzusehen und es liegt hier eine Schwierigkeit in der Deutung der Erscheinungen vor, die ich nicht habe überwinden können.

Durchgängig zeigt sich jedenfalls unabhängig davon, ob man vom CuO oder $Cu(OH)_2$ ausgeht und unabhängig von der Laugenkonzentration, dass dem höheren Cu-Gehalt der Lösung auch ein wasserreicherer Bodenkörper entspricht, daher auch beim Schütteln von $NaOH$ mit $Cu(OH)_2$ ein wasserreicherer Bodenkörper erhalten wird als beim Schütteln mit CuO, weil auch im ersten Falle eine kupferreichere Lösung verbleibt.

Die Natur des gelösten Kupfers.

Schon die bisher erkannten Gleichgewichtsbeziehungen zwischen der Konzentration des Cu in Lösung und der Zusammensetzung der Bodenkörper deuten darauf hin, dass das $Cu(OH)_2$ nicht kolloid gelöst ist.

Das nächstliegende ist dann, dass es sich beim Lösen des $Cu(OH)_2$ um einen der folgenden Vorgänge handelt:

$$Cu(OH)_2 + 2\,OH' = CuO_2'' + 2\,H_2O \qquad (1)$$

oder

$$Cu(OH)_2 + OH' = HCuO_2' + H_2O. \qquad (2)$$

Denken wir uns eine mit $Cu(OH)_2$ gesättigte Lauge, $Cu(OH)_2$ als Bodenkörper anwesend, so gilt nach dem Massenwirkungsgesetz

$$\frac{C^2_{OH'}}{C_{CuO''_2}} = K_1, \quad \frac{C_{OH'}}{C_{HCuO'_2}} = K_2.$$

Das in Lösung befindliche Kupfer ist hierbei als $Cu(OH)_2$ und als Ion bzw. undissoziiertes Salz einer der beiden Kupfersäuren vorhanden. Die Menge des ersteren ist als analytisch nicht nachweisbar zu vernachlässigen, und wenn man in erster Annäherung eine vollständige Dissoziation der letzteren annimmt, so kann man die Gesamtkonzentration des $Cu C_{Cu}$ = der Konzentration der Ionen setzen.

Es ergibt sich dann

$$\frac{C^2_{OH'}}{C_{Cu}} = K_1, \quad \frac{C_{OH'}}{C_{Cu}} = K_2.$$

Rein qualitativ folgt hieraus, dass die *Cu*-Konzentration mit der Laugenkonzentration anwachsen muss. Dies zeigen schon die Resultate der Fig. 3, wo die Werte *a* und *b* sich auf mit $Cu(OH)_2$ gesättigte Lösungen beziehen.

Es war von Interesse, diese Folgerung in weiterem Umfang zu prüfen. Zu dem Ende wurden Löslichkeitsbestimmungen von $Cu(OH)_2$ in Laugen verschiedener Konzentration angestellt.

Diese Bestimmungen sind nicht so einfach, wie man annehmen könnte. Schüttelt man Lauge mit $Cu(OH)_2$ und will man die Sättigungskonzentration an *Cu* erfahren, so sollte man so lange schütteln, bis die Konzentration nicht mehr wächst.

Das ist aber hier aus dem Grunde nicht angängig, weil bei zu langer Berührung von Lauge und Hydroxyd letzteres die oben besprochene Umwandlung in feste Lösungen mit geringerer Löslichkeit erfährt. Ich würde also bei längerem Schütteln nicht die Löslichkeit der Hydroxyde, sondern die einer festen Lösung erfahren.

Es blieb also nichts anderes übrig, als nur ganz kurze Zeit zu schütteln, und sich darauf zu verlassen, dass dabei die Sättigungskonzentration erreicht wurde, was wegen der beobachteten ausserordentlich grossen Lösungsgeschwindigkeit geschehen konnte.

Besonderer Wert wurde darauf gelegt, den verbleibenden Bodenkörper möglichst schnell von der Lösung zu trennen, was durch Schleudern gelang (4800 Umdrehungen pro Minute).

Nur wenn der Bodenkörper noch nicht wesentlich schwarz verfärbt war, wurde in der überstehenden Lösung das *Cu* bestimmt und der Wert als Löslichkeit angenommen.

Auf die Einhaltung einer bestimmten Temperatur musste bei diesen Versuchen verzichtet werden; sie schwankte um 18° C. herum.

Tabelle 7.
3 g $Cu(OH)_2$ mit 50 ccm $NaOH$ $^1/_4$ Stunde geschüttelt.

Versuch Nr.	Normalität der Lauge	Mol Cu in Liter	$C_{NaOH} - 2\,C_{Cu}$ korr.	K_1	$C_{NaOH} - C_{Cu}$ korr.	K_2
40	6·09	0·041	6·01	(880)	6·05	147
41	6·96	0·061	6·83	764	6·90	112
42	7·60	0·076	7·45	730	7·52	99
43	8·86	0·121	8·62	614	8·74	72
44	10·3	0·197	9·91	498	10·10	51
45	10·8	0·216	10·37	498	10·58	49
46	12·2	0·248	11·70	472	11·95	48
47	13·9	0·302	13·30	441	13·60	45
48	15·5	0·087	—	—	—	—
49	18·1	0·013	—	—	—	—

Tabelle 8.
3 g $Cu(OH)_2$ mit 50 ccm $NaOH$ $^1/_4$ Stunde geschüttelt.

Versuch Nr.	Normalität der Lauge	Mol Cu in Liter	C_{NaOH} korr.	K_1	C_{NaOH} korr.	K_2
50	4·62	0·019	4·58	1104	4·60	242
51	6·97	0·059	6·85	795	6·91	117
52	9·23	0·130	8·97	619	9·10	70
53	12·94	0·308	12·32	493	12·63	41
54	15·19	0·328	14·55	644	14·86	45
55	17·78	0·028	—	—	—	—

Tabelle 9.
3 g $Cu(OH)_2$ mit 50 ccm KOH $^1/_4$ Stunde geschüttelt.

Versuch Nr.	Normalität der Lauge	Mol Cu in Liter	C_{NaOH} korr.	K_1	C_{NaOH} korr.	K_2
56	3·56 n.	0·007	3·55	1800	3·55	507
57	5·85	0·014	5·82	2240	5·84	417
58	7·87	0·034	7·80	1790	7·83	218
59	10·13	0·102	9·93	967	10·03	98
60	12·94	0·217	12·55	727	12·72	58

Die Resultate zeigen unzweideutig, dass durchgängig mit steigender Laugenkonzentration auch die Kupferkonzentration wächst, mit Ausnahme bei den stärkeren Laugen, auf welche später eingegangen werden wird. Der Versuch, zu prüfen, ob die Bedingungen für das

Vorliegen der durch Gleichung (1) und (2) gegebenen Gleichgewichte quantitativ erfüllt wird, ob also

$$\frac{C^2_{OH'}}{C_{Cu}} = K_1 \text{ bzw. } \frac{C_{OH'}}{C_{Cu}} = K_2$$

ist, stösst angesichts der Tatsache, dass wir über die OH'-Konzentration so hoch konzentrierter Laugen nicht informiert sind, auf Schwierigkeiten. Es sind infolgedessen diese Konstanten ausgerechnet worden, indem für $C_{OH'} = C_{NaOH}$ gesetzt wurde. In der Annahme, dass das gelöste Kupfer ein bzw. zwei $NaOH$ bindet, ist C_{NaOH} entsprechend korrigiert worden.

Zieht man die Vernachlässigung des Dissoziationsgrades der Natronlauge in Betracht, so können die so errechneten konstanten Werte genügen und als ein Beweis für die Richtigkeit der Annahme der Cupritbildung angesehen werden. Da die Werte für K_1 sich einer Konstanten mehr nähern als die von K_2, so wird man der Gleichung (1) den Vorzug geben. Jedenfalls kann kein Zweifel darüber bestehen, dass es sich um ein Gleichgewicht der angenommenen Art und um keine Kolloidbildung handelt.

Wie wir gesehen haben, löst sich auch das CuO in Natronlauge. Es müssen dieser Löslichkeit die analogen Vorgänge

$$CuO + 2\,OH' = CuO_2'' + H_2O \qquad (3)$$

bzw.

$$CuO + OH' = HCuO_2' \qquad (4)$$

zugrunde liegen und im Gleichgewicht müssen analoge Beziehungen gelten:

$$\frac{C^2_{OH}}{C_{Cu}} = K_1' \text{ bzw. } \frac{C_{OH'}}{C_{Cu}} = K_2',$$

wo die Konstanten allerdings einen anderen Wert besitzen als beim $Cu(OH)_2$.

Tabelle 10.

2 g CuO mit 50 ccm $NaOH$ 1/4 Stunde geschüttelt.

Versuch Nr.	Normalität der Lauge	Mol Cu in Liter	C_{NaOH} korr.	K_1'	C_{NaOH} korr.	K_2'
61	4·62	0·0019	4·62	11230	4·62	2430
62	6·97	0·0047	6·96	10310	6·97	1500
63	9·79	0·007	9·78	13660	9·78	1397
64	11·93	0·011	11·91	12870	11·92	1084
65	15·19	0·018	15·15	12750	15·17	843
66	16·43	0·027	16·38	9937	16·41	608
67	19·25	0·039	19·18	7493	19·21	467

Eine weitere Versuchsreihe mit 0·5 g CuO und 110 ccm Lauge, bei der bedeutend längere Zeit geschüttelt und von Zeit zu Zeit eine Probe entnommen wurde, um zu sehen, ob Konstanz in der Kupferkonzentration eingetreten sei, folgt.

Tabelle 11.

0·5 g CuO mit 110 ccm Lauge geschüttelt.

Mol Cu in Liter nach Tagen	Versuch Nr.			
	68	69	70	71
	norm. $NaOH$ =			
	17·41	16·63	15·88	15·22
8	0·0301	0·0220	0·0214	0·0175
13	0·0302	0·0228	0·0216	0·0204
15	0·0302	0·0228	0·0217	0·0203
36	0·0312	0·0242	0·0212	0·0187
77	0·0294	0·0225	0·0212	0·0184
Mittel:	0·0302	0·0229	0·0214	0·0191
K_1'	9968	12004	11724	12064
K_2'	575	742	741	796

Auch hier sind die Konstanten für $\frac{C_{NaOH}^2}{C_{Cu}}$ besser als $\frac{C_{NaOH}}{C_{Cu}}$.

Abnorme Löslichkeit des $Cu(OH)_2$ in stärksten Laugen.

Die Versuche Nr. 48, 49 und 55 zeigten bei Laugen $>$ 15·5 norm. einen plötzlichen Rückgang in der Löslichkeit für $Cu(OH)_2$, der nach der bisher den Erscheinungen zugrunde gelegten Annahme nicht verständlich ist. Das merkwürdige war hierbei noch, dass, während in den weniger starken Laugen das blaue Hydroxyd mit der Zeit sich stets braun färbte, es in den stärksten Laugen blau blieb.

Zu Anfang neigte ich der Ansicht zu, dass das $Cu(OH)_2$ unter dem Einfluss der starken Lauge eine Modifikationsänderung derart erführe, dass seine Löslichkeit sich verringerte. Es wurde deshalb etwas $Cu(OH)_2$ kurze Zeit mit 18 norm. $NaOH$ in Berührung belassen, so dass es seine blaue Farbe behielt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und dann seine Löslichkeit in verdünnter Lauge bestimmt. Sie erwies sich nicht geringer als die von Hydroxyd, das nicht dem Einfluss jener Lauge ausgesetzt worden war.

Es bestand nun weiter die Möglichkeit, dass das beim Lösen des Hxdroxydes in der Lauge nach meiner Auffassung entstehende Natriumcuprit durch die hohe $Na^{\cdot}$-Konzentration der stärksten Laugen zum Ausfallen gebracht würde, dass es sich also in solchen Laugen nicht um das Gleichgewicht zwischen Hydroxyd, sondern zwischen einem Natriumcuprit und Lauge handle. Das blaue Hxdroxyd konnte durch die Lauge in ein blaues Natriumcuprit umgewandelt worden sein. Für die beiden in Betracht zu ziehenden Salze würden, wenn sie nach

$$Na_2CuO_2 \rightleftarrows 2Na^{\cdot} + CuO_2''$$

$$NaHCuO_2 \rightleftarrows Na^{\cdot} + HCuO_2'$$

dissoziieren nach dem Massenwirkungsgesetz, da $C_{Na^{\cdot}} = C_{OH'}$ ist, die Beziehungen

$$C^2_{OH'} C_{Cu} = K_3$$

$$C_{OH'} C_{Cu} = K_4$$

gelten, wenn wieder die Konzentration der Cupritionen gleich der der Gesamtkonzentration des Cu gesetzt wird.

Der Untersuchung dieser Frage galten die folgenden Versuche. Von ihnen sind nur solche in Betracht gezogen, bei denen bei $^1/_4$-stündigem Schütteln der Bodenkörper nicht dunkel verfärbt wurde.

Tabelle 12.

0·3 g $Cu(OH)_2$ mit 25 ccm $NaOH$ $^1/_4$ Stunde geschüttelt.

Versuch Nr.	Normalität der Lauge	Mol Cu in Liter		Mittel	C_{NaOH} korr.	K_3	C_{NaOH} korr.	K_4
		I	II					
72	16·82	0·0821	0·0799	0·0810	16·66	22·48	16·74	1·35
73	17·37	0·0788	0·0821	0·0804	17·21	23·82	17·29	1·39
74	17·94	0·0651	0·0659	0·0655	17·81	20·77	17·88	1·17
75	18·37	0·0322	0·0308	0·0315	18·31	10·56	18·34	0·58
76	18·46	0·0243	0·0229	0·0236	18·41	8·00	18·44	0·43
77	18·91	0·0212	0·0217	0·0214	18·87	7·61	18·89	0·40
78	19·63	0·0201	—	0·0201	19·59	7·71	19·61	0·39

Auch hier ist bei Errechnung der Konstanten C_{NaOH} für $C_{OH'}$ gesetzt. Die Werte für K_3 sind nur wenig besser als die von K_4; jedenfalls ist in diesem Konzentrationsgebiet der Natronlauge mit steigender Konzentration der letzteren ein gesetzmässiges Fallen der Cu-Konzentration zu konstatieren und es kann als sicher angenommen werden, dass in den konzentriertesten Laugen als Bodenkörper im Gleichgewicht mit der Lösung ein Cuprit vorliegt.

Offenbar lagen also nach den bisherigen rohen Ergebnissen die Verhältnisse so, wie es durch die folgende schematische Zeichnung (Fig. 6) zum Ausdruck kommt.

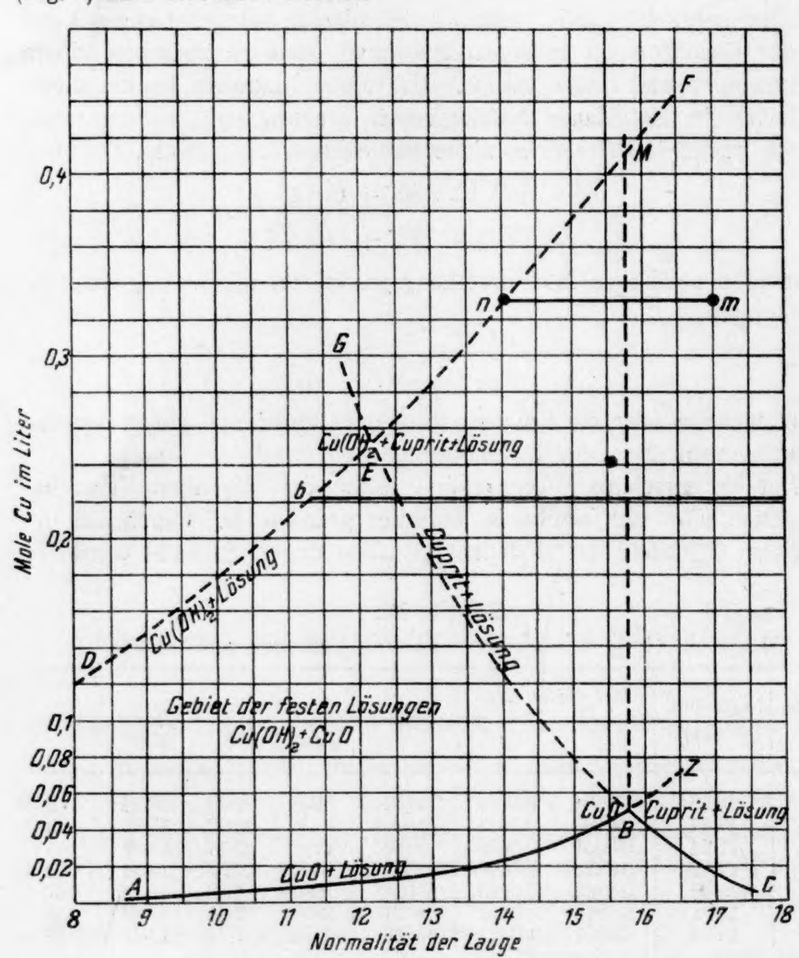


Fig. 6.

DF Gleichgewicht zwischen $Cu(OH)_2$ fest und Lösung
AZ „ „ CuO „ „ „
CG „ „ Cuprit „ „ „

Die zwei Schnittpunkte

E Gleichgewicht zwischen $Cu(OH)_2$, Cuprit fest und Lösung
B „ „ CuO „ „ „ „

In *E* und *B* haben wir mithin zwei Umwandlungspunkte

$$\text{Cuprit} \rightleftarrows \text{Hydroxyd}$$

und

$$\text{Cuprit} \rightleftarrows \text{Oxyd}$$

vor uns bei ganz bestimmten Konzentrationen der Natronlauge. Stabilen Gleichgewichten entspricht nur der Kurvenzug *ABC*, alle anderen kommen metastabilen Gleichgewichten zu.

Insonderheit folgt, dass das $Cu(OH)_2$ unter jeder Lage unbeständig ist. Oberhalb *M* wandelt es sich in Cuprit um, unterhalb in CuO, und zwar zwischen *M* und *E* zunächst in Cuprit und dieses wieder in CuO, unterhalb *E* in Oxyd.

Nach dieser Auffassung hätte auch das Oxyd wie das Hydroxyd ein Maximum seiner Löslichkeit in einer bestimmten Lauge, seine Löslichkeit hätte in stärksten Laugen eine Abnahme mit steigender Laugenkonzentration zeigen müssen.

Es wurde deshalb, um dieses zu prüfen, eine Versuchsreihe über die Löslichkeit von CuO in stärkeren Laugen angestellt.

Tabelle 13.

0·2 g CuO mit 25 ccm $NaOH$ $^1/_4$ Stunde geschüttelt.

Versuch Nr.	Normalität der Lauge	Mol *Cu* in Liter	
		I	II
79	14·46	0·0166	0·0160
80	15·41	0·0174	0·0179
81	15·85	0·0190	0·0191
82	16·82	0·0223	0·0224
83	17·37	0·0214	0·0220
84	17·94	0·0245	0·0259
85	18·37	0·0253	0·0264
86	18·46	0·0154	0·0168
87	18·91	0·0235	0·0254
88	19·63	0·0190	0·0224

Aus diesen Versuchen ergibt sich noch kein klares Bild, obgleich die Parallelversuche verhältnismässig gut übereinstimmen.

Oberhalb 16·8 norm. $NaOH$ ist jedenfalls kein regelmässiger Anstieg der *Cu*-Konzentration mehr zu bemerken; bei 18·46 scheint ein Abfall konstatiert zu werden. Es bestand daher ein gewisses Misstrauen gegen diese Ergebnisse, besonders auch aus dem Grunde, weil nach unserer Auffassung in den konzentriertesten Laugen eine Umwandlung des Oxydes in das Cuprit hätte stattfinden müssen.

Nach den bei dem Hydroxyd gewonnenen Erfahrungen hatte dieses eine blaue Farbe, es hätte also das Oxyd sich blau färben müssen, was nicht beobachtet wurde. Es lag deshalb die Vermutung nahe, dass bei den obigen Resultaten das Gleichgewicht noch nicht erreicht war.

Zunächst wurde qualitativ untersucht, ob eine solche Farbänderung des *CuO* bei längerem Schütteln mit starker Lauge zu konstatieren sei.

Versuch 88a.

0·2 g *CuO* mit 25 ccm 20 norm. *NaOH* geschüttelt.

Schon nach einigen Stunden war ein Teil des schwarzen Bodenkörpers in hellblau übergegangen. Obwohl drei Wochen weiter geschüttelt wurde, konnten doch noch kleine schwarze Pünktchen beobachtet werden.

Dieselbe Erscheinung wiederholte sich beim Schütteln mit 19 norm. *NaOH*.

Zeigt sich so einerseits, dass in der Tat nach längerer Zeit die erwartete Umwandlung des Oxydes in Cuprit stattfindet, so doch andererseits, dass sie sehr langsam erfolgt, zum Teil jedenfalls dadurch, dass in der zähflüssigen Lauge die Berührung der heterogenen Teile nur schwierig vonstatten geht.

Es wurde nun versucht, durch Anwendung höherer Temperaturen zum Ziele zu kommen. Das *CuO* wurde jeweils mit der Lauge im Wasserbad auf 70° 40 Stunden erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde dann die *Cu*-Bestimmung ausgeführt. Nun wurde wieder 40 Stunden auf 70° erwärmt und nach dem Abkühlen das *Cu* in Lösung bestimmt. Danach stand die Flasche 35 Tage in der Kälte und es folgte eine dritte Kupferbestimmung. Aus der Konstanz oder Inkonstanz der drei Kupferwerte hoffte ich ein Urteil darüber zu gewinnen, ob das Gleichgewicht erreicht war. Wenn auch hierbei nach früheren Versuchen anzunehmen war, dass das Inlösunggehen des *CuO* bei höherer Temperatur schneller erfolgte, so war Vorbedingung für den Erfolg, dass bei Übergang von hoher zu niederer Bestimmungstemperatur das Gleichgewicht schnell genug folgte (Tabelle 14).

Aus diesen Versuchen geht zunächst hervor, dass auch beim *CuO* ein Maximum der Löslichkeit vorhanden ist, dessen Lage allerdings schwer zu ersehen ist.

Versuch 96 mit der 19·28 norm. *NaOH* weist darauf hin, dass seine Ermittlung wegen Übersättigungserscheinungen erschwert ist. Nach 80stündiger Einwirkung war die Lösung tiefblau, sie enthielt

Tabelle 14.

0·8 g *CuO* mit 100 ccm *NaOH* bei 70° geschüttelt.

Versuch Nr.	Normalität der Lauge	g *Cu* in 10 ccm nach			nach 35 Tg. Mol *Cu* in Liter	Farbe des Niederschlags
		40 Std.	80 Std.	35 Tg.		
89	11·79 n.	0·0113	0·0120	0·0106	0·0167	schwarz
90	12·79	0·0132	0·0144	0·0139	0·0219	"
91	14·13	0·0217	0·0219	0·0203	0·0319	"
92	14·94	0·0264	0·0259	0·0240	0·0377	"
93	16·75	0·0314	0·0378	0·0303	0·0471	"
94	18·18	0·0416	0·0408	—	—	"
95	19·00	0·0476	0·0466	—	—	"
96	19·28	0·0510	0·0504	0·0106	0·0167	"
97	19·37	—	0·0129	0·0088	0·0138	blau
98	20·52	—	0·0092	0·0062	0·0098	"

von allen den grössten Kupfergehalt von 0·05 g *Cu* in 10 ccm; der Bodenkörper war schwarz. Auch nach 35 tägigem Stehen hatte er sich nicht geändert, aber an den Wänden der Flasche hatten sich deutlich blaue Kristalle abgeschieden und der Kupfergehalt der Lösung war auf $^1/_5$ herabgegangen.

Auch bei der 18 und 19 norm. *NaOH* (Versuch 94 und 95) war der Bodenkörper nach 80 Stunden schwarz, nach 35 Tagen dagegen zeigten sich unverkennbar blaue Teilchen. Ob gleichzeitig auch hier ein Rückgang in der *Cu*-Konzentration eingetreten war, liess sich nicht feststellen, da die Flüssigkeitsmenge nicht ausreichte.

Bei den Versuchen 89 bis 93 mit 11·79 bis 16·75 norm. Lauge konnten im schwarzen Bodenkörper keine blauen Bestandteile erkannt werden, dahingegen zeigte sich in der 16·75 norm. *NaOH* ein deutlicher Rückgang im *Cu*-Gehalt von der 80. Stunde zum 35. Tag.

Wir haben es hier in den hochkonzentrierten Lösungen also zweifellos mit Übersättigungserscheinungen zu tun, die durch das Ausbleiben der Ausfällung von Cuprit zustande kommen können.

Folgender Versuch 99 ist in dieser Beziehung instruktiv. 0·8 g *CuO* wurden mit 100 ccm 19·5 norm. *NaOH* bei 70° behandelt. Die tiefblaue Lösung wurde nach dem Abkühlen vom schwarzen Niederschlage getrennt und ein winziges Kriställchen Cuprit hinzugegeben. Nach einer Stunde hatte sich der ganze Boden mit blauen Kriställchen bedeckt.

Dass bei der 18 bis 19·28 norm. *NaOH* selbst nach der Ausscheidung von Cuprit noch *CuO* unverändert blieb, erklärt sich wie folgt.

Denken wir uns z. B. an Hand der Fig. 6 eine 16·5 norm. Lauge mit CuO geschüttelt, so löst es sich bis zur Cu-Konzentration Z. Das im Überschuss angewandte CuO bleibt unverändert, solange kein Cuprit ausfällt. Sowie dies aber geschieht, sinkt der Cu-Gehalt auf Y[1]. Nun müsste sich eigentlich das am Boden liegende CuO bis zur Konzentration Z lösen, wieder Cuprit ausfallen und die Konzentration an Cu auf Y abfallen usf. und damit alles CuO verschwinden. Wenn wir aber nach Auslösung der Übersättigung, nach Rückgang der Konzentration Z auf Y nicht schütteln, so erhält sich in der Lösung die Konzentration Y, trotzdem noch unverändertes CuO neben dem aus der übersättigten Lösung ausgeschiedenen Cuprit vorhanden ist.

In den Resultaten haben wir also jedenfalls oberhalb der 16·75 norm. Lauge in der ersten Bestimmung ein Stück der metastabilen CuO-Kurve BZ, in den letzten drei nach 35 Tagen erfolgten Bestimmungen ein Stück der Cupritkurve BC. Da nicht sicher war, ob bei den Versuchen Nr. 72 bis 78, wo $Cu(OH)_2$ nur eine Viertelstunde mit der Lauge geschüttelt worden war, auch solche hier beobachtete Übersättigungserrechnungen eine Rolle gespielt hatten, wurde eine neue Versuchsreihe mit CuO und $Cu(OH)_2$ angesetzt, wobei, um den unsicheren Einfluss der Temperatur auszuschalten, bei gewöhnlicher Temperatur 5 Wochen geschüttelt wurde.

Tabelle 15.

0·8 CuO mit 100 ccm $NaOH$ 5 Wochen bei 15 bis 18° C. geschüttelt.

Versuch Nr.	Molarität der Lauge nach dem Schütteln	Mol Cu in Liter	C_{NaOH} korr.	$C^2_{NaOH} \cdot C_{Cu}$
100	17·04 n.	0·0132	17·02	3·82
101	17·98 „	0·0291	17·92	(9·34)
102	18·92	0·0115	18·90	4·10
103	19·05	0·0119	19·03	4·30
104	19·32	0·0112	19·30	4·17
105	20·01	0·0098	19·99	3·91

Bei allen diesen Versuchen bestand der Bodenkörper aus unverändertem CuO neben mehr oder weniger grösseren Mengen von blauem Cuprit. Eine vollständige Umwandlung in letzteres konnte nicht erzielt werden. Selbst in den konzentriertesten Laugen befanden sich in der grösseren blauen Masse kleine schwarze Partikel.

Die Konzentration der Lauge, die zur Berechnung der Konstanten $C^2_{NaOH} \cdot C_{Cu}$ heranzuziehen ist, kann man nicht in der Weise finden,

[1] Y liegt auf CD senkrecht unter Z. Der Buchstabe ist in Fig. 6 vergessen worden.

dass man von der Ausgangskonzentration zweimal die Konzentration des *Cu* abzieht, da ja hier nicht nur das in Lösung befindliche *Cu*, sondern auch das am Boden befindliche *NaOH* als Cuprit bindet.

Deshalb wurde die Konzentration der Lauge nach Beendigung des Schüttelns bestimmt, dabei findet man die freie und die an das gelöste *Cu* gebundene *NaOH*, die freie also durch die Differenz.

Die Konstanten $C^2_{NaOH} \cdot C_{Cu}$ sind hier bis auf die 17·98 norm. *NaOH*, bei der ein Fehler vorzuliegen scheint, recht gut, eigentlich in Anbetracht des Umstandes, dass wir für $C_{OH'}$ C_{NaOH} benutzten, „zu gut". Unbeschadet der Tatsache, dass als Bodenkörper Oxyd und Cuprit vorhanden sind, können wir diese Werte als der stabilen Kurve *BC* (Fig. 6) zugehörig betrachten. Denn überall war blaues Cuprit zugegen und da dieses schon nach einer Stunde, wie der Versuch 99 zeigte, die Übersättigung aufhebt, da andernfalls das *CuO* sich nachgewiesenermassen nur langsam löst, so darf angenommen werden, dass, sowie das *CuO* auch nur eine kleine über *BC* gelegene *Cu*-Konzentration erzeugt, diese alsbald durch Ausfallen von Cuprit auf *BC* gebracht wird.

Analoge, mit $Cu(OH)_2$ angestellte Versuche ergaben folgendes Resultat.

Tabelle 16.

1 g $Cu(OH)_2$ mit 100 ccm *NaOH* 5 Wochen bei 15 bis 18° C. geschüttelt.

Versuch Nr.	Molarität der Lauge nach dem Schütteln	Mol *Cu* in Liter	K_3
106	16·94	0·0406	11·54
107	17·83	0·0241	7·98
108	18·92	0·0157	5·60
109	19·32	0·0132	4·91

Hier war der Bodenkörper rein blau. Da sowohl das $Cu(OH)_2$ wie das Cuprit blau gefärbt ist, so kann man aus der Farbe nicht erkennen, ob die Umwandlung vollzogen, das Gleichgewicht also erreicht ist. Von einer Übersättigung kann indessen hier kaum die Rede sein. Wäre bei diesen Versuchen im Bodenkörper kein Cuprit enthalten, so müsste sich die *Cu*-Konzentration zu viel höherer Konzentration erheben — *MF* der Kurve in Fig. 6 — denn schon in einer 13·9 norm. Lauge ist die Konzentration = rund 0·3 (Versuch 47). Da nun nachgewiesenermassen die Lösung des Hydroxydes sehr schnell erfolgt, und die Ausfällung des Cuprites bei Gegenwart von festen ebenfalls, so muss es sich hier um Gleichgewichtszustände handeln,

also um Punkte der stabilen Kurve *BC*. Die Konstante K_3 stimmt nur in der 19·32 norm. Lauge mit der bei den Versuchen 100 bis 105 überein, während sie nach geringeren Laugenkonzentrationen anwächst.

Die von CuO oder $Cu(OH)_2$ ausgehenden Versuche ergeben hiernach eine ungefähre Übereinstimmung bezüglich der Cupritkurve. Dieselbe sollte nun noch eine Bestätigung erfahren durch Schüttelversuche von gesondert hergestelltem Natriumcuprit mit Natronlauge.

Löslichkeitsbestimmungen von Natriumcuprit in Natronlauge wechselnder Konzentration.

Das Natriumcuprit wird in folgender Weise hergestellt. 18 norm. $NaOH$ wird mit grossem Überschuss von $Cu(OH)_2$ in verschlossenen Resistenzglasflaschen im Wasserbad längere Zeit erhitzt. Die erfolgte Umwandlung in das Cuprit kann deutlich an der veränderten Farbe des Bodenkörpers — leuchtendes Kobaltblau — und an seiner kristallinen Struktur erkannt werden. Zeigt der Bodenkörper Neigung zum Braunwerden, so muss festes $NaOH$ zugesetzt und weiter erhitzt werden, bis er wieder blau geworden ist.

Nach Absitzen wird die überstehende Lauge abfiltriert und der Bodenkörper auf einem Tonteller unter Ausschluss von CO_2 abgepresst. Die ganze Operation wird zweckmässig unter einem grossen Trichter vorgenommen, durch dessen Stil beständig die von CO_2 befreite Luft geblasen wird. Das so möglichst von $NaOH$ befreite Salz hat eine prachtvolle, leuchtende blaue Farbe und wird in gut schliessenden Gefässen aufbewahrt.

Zwecks Analyse wurde das Salz mit Alkohol, der auf das sorgfältigste getrocknet war, gewaschen. Hierbei trat bei längerer Berührung Braunfärbung auf. Es konnte deshalb die Waschung nur solange fortgesetzt werden, wie das Salz rein blau blieb. Danach wurde mit Äther nachgewaschen und über H_2SO_4 getrocknet.

Bei der Bestimmung des Kupfers, Natriums und des Wassers wurden folgende Werte erhalten (Tabelle 17).

Das durchschnittliche Verhältnis von $Cu:Na$ 1:2·256 lässt keinen bindenden Schluss auf die Zusammensetzung zu. Da der Überschuss an Natrium darauf hinweist, dass das Salz noch Lauge einschliesst, so kann man die Tatsache, dass jenes Verhältnis näher an 1:2 als an 1:1 liegt, nicht zugunsten der Zusammensetzung Na_2CuO_2 gegen $NaHCuO_2$ heranziehen.

Noch auf einem anderen Wege wurde versucht, über die Zusammensetzung Aufschluss zu erhalten. Wenn man Natronlauge

Tabelle 17.

Versuch Nr.	Einwage Gramm	*Cu* in %	*Na* in %	H_2O in %
110	0·4941	32·04	26·22	—
111	0·8274	31·13	25·30	—
112	0·6907	32·03	27·40	—
113	1·1815	31·78	25·99	—
114	0·5906	32·41	25·87	—
115	0·9851	32·52	25·86	—
116	0·2579	—	—	19·70
117	0·4734	—	—	20·62

höherer Konzentration als dem Umwandlungspunkt $CuO \rightleftarrows$ Cuprit entspricht, mit $Cu(OH)_2$ schüttelt, wird, falls folgende Reaktion stattfindet

$$Cu(OH)_2 + 2\,NaOH = Na_2CuO_2 + H_2O,$$

ein Teil der Natronlauge neutralisiert. Vorausgesetzt, dass die Umwandlung sich restlos vollzogen hat, lässt sich berechnen, um wieviel die Konzentration der Lauge für eine bestimmte angewandte Menge $Cu(OH)_2$ abnehmen muss, wenn der Vorgang dieser ist.

Versuch 118.

0·1024 g Mole $Cu(OH)_2$ mit 30 ccm 19·17 norm. *NaOH* 1 Stunde geschüttelt.

Mole *NaOH* in Lösung		Mole *NaOH*	
vor dem Schütteln	nach dem Schütteln	vom *Cu* gebunden	das ist *Cu* : *Na*
0·575	0·404	0·171	1 : 1·67

Versuch 119.

0·0512 g Mole $Cu(OH)_2$ mit 30 ccm 17·05 norm. *NaOH* 1 Stunde geschüttelt.

Mole *NaOH* in Lösung		Mole *NaOH*	
vor dem Schütteln	nach dem Schütteln	vom *Cu* gebunden	das ist *Cu* : *Na*
0·5115	0·4422	0·06933	1 : 1·37

Versuch 120.

0·0615 g Mole $Cu(OH)_2$ mit 25 ccm 17·51 norm. *NaOH* 1 Stunde geschüttelt.

Mole *NaOH* in Lösung		Mole *NaOH*	
vor dem Schütteln	nach dem Schütteln	vom *Cu* gebunden	das ist *Cu* : *Na*
0·4377	0·3235	0·1242	1 : 2·02

Wie die Versuche zeigen, fallen die Resultate unregelmässig aus. Es liegt dies an der Schwierigkeit, einer zähflüssigen konzentrierten Lauge ein genau abzumessendes Volumen zu entnehmen. Sicher ist ja auch nicht, ob die Umwandlung restlos vollzogen ist. Im übrigen muss bei der Bewertung der Resultate beachtet werden, dass bei der Umsetzung Wasser entsteht, welches die Lauge verdünnt, dass ferner das Salz Kristallwasser enthalten kann, Faktoren, die sich schwer in Rechnung setzen lassen. Sicher wird jedenfalls durch die Versuche erwiesen, dass es sich um die Bildung eines kupfersauren Salzes handelt.

Die vielfachen Bemühungen, das kupfersaure Natrium rein herzustellen und seine nähere Zusammensetzung zu ermitteln, mussten hiernach als ergebnislos aufgegeben werden. Für die folgenden Versuche der Bestimmung seiner Löslichkeit in Abhängigkeit von der Konzentration der Natronlauge konnte das auf Tontellern möglichst vollständig von der Mutterlauge befreite Salz ohne Bedenken Verwendung finden.

Stets wurde soviel Cuprit genommen, dass es als Bodenkörper gegenwärtig war. Es wurden bei jeder Konzentration drei Bestimmungen ausgeführt, nach etwa 24, 72 und 200 stündigem Schütteln mit der Natronlauge bei 18°. Die Werte wichen wenig voneinander ab, so dass schon nach 24 Stunden sicher das Lösungsgleichgewicht sich eingestellt hatte. In der folgenden Übersicht ist das Mittel aus diesen drei Bestimmungen aufgeführt. Die Versuche wurden mit 100 ccm Lauge ausgeführt, die *Cu*-Bestimmungen mit 25 ccm.

Tabelle 18.

Versuch Nr.	Molarität der Lauge	Mole *Cu* in Liter	Bodenkörper	$C^2_{NaOH} \cdot C_{Cu}$	$C_{NaOH} \cdot C_{Cu}$
121	19·48 n.	0·0119	blau	4·46	0·23
122	18·56 „	0·0169	„	5·83	0·31
123	17·98	0·0209	„	6·77	0·38
124	17·48	0·0267	„	8·17	0·37
125	17·06	0·0293	„	8·53	0·50
126	16·68	0·0400	„	11·11	0·67
127	16·15	0·0535	„	13·95	0·87
128	15·55	0·0780	„	18·83	1·21
129	15·02	0·1155	„	26·06	1·74
130	14·92	0·1231	„	27·40	1·83
131	14·52	0·1785	„	37·83	2·59
132	13·94	0·2382	„	46·29	3·32
133	13·75	0·2632	„	49·76	3·62
134	13·28	0·3368	„	59·40	4·47
135	12·18	0·5202	„	77·17	6·34

Die letzten beiden Daten beziehen sich auf eine Schütteldauer von nur 20 Stunden bei der 13·28 norm. *NaOH* und von nur 15 Minuten bei der 12·18 norm. *NaOH*. Nach dieser Zeit verfärbte sich der Bodenkörper nach braun-schwarz und damit sank auch die Löslichkeit wie folgt.

Tabelle 19.

Versuch Nr.	Dauer des Schüttelns in Stunden	Molarität der Lauge	Mole *Cu* in Liter	Bodenkörper
134	20	13·28	0·3368	blau
	60		0·0880	schwarz
	130		0·0598	"
135	1/4	12·12	0·5202	blau
	2		0·4681	braun
	3		0·2564	schwarz

Die Resultate finden sich als Kurve in Fig. 7 *CG* (S. 113). Diese stimmt in ihrem Verlauf bei höchster Laugenkonzentration ungefähr mit denen überein, welche ausgehend von *CuO* und $Cu(OH)_2$ gefunden wurden. Die bei 18° für *CuO* festgestellte Löslichkeitskurve *cd* schneidet diese bei etwa 17·5 norm. *NaOH*. Deshalb muss der ganze nach niedrigeren *NaOH*-Konzentrationen sich hinziehende Teil der Cupritkurve metastabil sein. Trotzdem sind die ihm zukommenden Lösungen merkwürdig lange Zeit beständig. Lösungen von 12 norm. *NaOH* mit 0·52 Mole *Cu* im Liter enthalten (Versuch 135) etwa 50 mal so viel Kupfer, wie wenn sie mit *CuO* gesättigt sind und es ist mir nur einmal gelungen, vom $Cu(OH)_2$ ausgehend zu ähnlich hoher Konzentration zu kommen.

Die beiden Löslichkeitsprodukte für Na_2CuO_2 und $NaHCuO_2$, die in den beiden letzten Reihen Tabelle 18 ausgerechnet sind, zeigen ein starkes Anwachsen nach der Seite geringerer Laugenkonzentration. Der Grund liegt offenbar in der Verwendung von C_{NaOH} für das in so konzentrierten Laugen unbekannte $C_{OH'}$ und in der Annahme der vollständigen Dissoziation der Natriumcuprite, die offenbar bei der hohen Konzentration des Natriumions nicht zutreffen kann.

Bei erhöhter Temperatur ist die Löslichkeit des Cuprits eine erheblich höhere. Die folgenden Versuche wurden bei 80° in Resistenzglasflaschen ausgeführt. Ab und zu wurde von Hand geschüttelt. Bei jedem Versuche erfolgte eine Probenahme nach 2, nach 20 und nach 40 Stunden. Die Sättigung trat sehr schnell ein, denn die Unterschiede

in dem Kupfergehalt der drei Proben lagen innerhalb der Versuchsfehler. Hier ist nur der Mittelwert angeführt. Nur solche Werte sind natürlich berücksichtigt, bei denen der Bodenkörper seine blaue Farbe behielt.

Tabelle 20.

Versuch Nr.	Molarität der Lauge	Mole Cu in Liter	Bodenkörper
136	19·44 n.	0·1012	blau
137	18·97 „	0·1069	„
138	18·43 „	0·1215	„
139	17·67 „	0·1597	„

In der 17·67 norm. $NaOH$ (Versuch 139) begann nach 40 Stunden eine Verfärbung des Bodenkörpers nach schwarz, in zwei mit 16·5 norm. $NaOH$-Lösung angesetzten Versuchen trat diese Verfärbung schon nach 2 Stunden ein. Gegen 18° ist hier bei 80° die Cupritlöslichkeit für gleiche Laugenkonzentration auf den sechsfachen Wert gestiegen.

Gesamtüberblick.

Zur Erreichung eines Gesamtüberblickes gehören noch wenige Messungen. Zunächst folgt aus den oben mitgeteilten Versuchen, dass vom $Cu(OH)_2$ und CuO ausgehend, man beim Schütteln mit einer gleich konzentrierten Natronlauge nicht, wie zu erwarten gewesen wäre, zu an Cu gleich konzentrierten Lösungen gelangt. Vielmehr blieben die mit $Cu(OH)_2$ erhaltenen stets auch nach noch so langer Beobachtungszeit erheblich konzentrierter. Um die in Wirklichkeit eintretenden Erscheinungen überblicken zu können, muss die Kurve festgelegt werden, bis zu welcher die gesättigten Hydroxydlösungen ihren Kupfergehalt erniedrigen.

Tabelle 21.

80 ccm Lauge mit 1 g $Cu(OH)_2$ bei 18° geschüttelt.

Versuch Nr.	Normalität der Lauge	Mole Cu in Liter nach Tagen				
		12	21	28	37	50
140	7·55	0·0116	0·0098	0·0087	0·0086	0·0086
141	10·00	0·0256	0·0201	0·0173	0·0161	0·0154
142	12·00	0·0385	0·0315	0·0278	0·0261	0·0252
143	13·54	0·0787	0·0625	0·0514	0·0467	0·0415
144	14·85	0·0956	0·0851	0·0743	0·0654	0·0566

Um die Entkupferungsgeschwindigkeit zu erhöhen, wurden die Versuche in der Weise wiederholt, dass zunächst 50 Stunden auf 80° erhitzt, danach in der Kälte geschüttelt und zu bestimmten Zeiten Proben entnommen wurden.

Tabelle 22.

Versuch Nr.	Normalität der Lauge	Mole *Cu* in Liter nach Tagen			
		7	13	25	36
145	8·70	0·0134	0·0135	0·0130	0·0127
146	10·78	0·0209	0·0212	0·0208	0·0208
147	12·70	0·0327	0·0324	0·0324	0·0324
148	14·54	0·0483	0·0491	0·0480	0·0478

Man sieht, dass bei der erhöhten Temperatur die Entkupferung wesentlich schneller vor sich geht. Schon die Erhitzung während 50 Stunden führt zu Werten, die sich bei weiterem Schütteln in der Kälte praktisch nicht mehr ändern. Dagegen wird die Entkupferung durch Erwärmen nicht wesentlich weiter geführt. Beim Abkühlen der bei 80° erhaltenen Lösungen scheidet sich selbst nach langer Zeit nichts aus.

Auf S. 103 wurde ferner mitgeteilt, dass das Gleichgewicht zwischen CuO und Natronlauge bei erhöhter Temperatur bei wesentlich höheren Kupferkonzentrationen gelegen ist. Dies wurde durch folgende Versuche nochmals bestätigt.

Tabelle 23.

80 ccm Lauge mit 0·8 g CuO bei 18° geschüttelt.

Versuch Nr.	Normalität der Lauge	Mole *Cu* in Liter nach Tagen				Mittel
		10	19	27	41	
149	7·55	0·0033	0·0039	0·0036	—	0·0036
150	10·00	0·0077	0·0079	0·0072	0·0072	0·0075
151	12·00	0·0129	0·0127	0·0129	0·0124	0·0127
152	13·54	0·0173	0·0164	0·0169	0·0160	0·0167
153	14·85	0·0201	0·0200	0·0198	0·0190	0·0197
154	16·20	0·0249	0·0244	0·0255	0·0242	0·0246

Tabelle 24.
Temperatur 80° C.

Versuch Nr.	Normalität der Lauge	Mole *Cu* in Liter nach Stunden			Mittel
		46	70	104	
155	7·55	0·0065	0·0068	0·0069	0·0067
156	10·00	0·0154	0·0156	0·0154	0·0155
157	12·00	0·0242	0·0247	0·0239	0·0243
158	13·54	0·0345	0·0352	0·0349	0·0349
159	14·88	0·0444	0·0439	0·0441	0·0411
160	16·20	0·0558	0·0555	0·0555	0·0555

Sämtliche Flaschen der letzten Versuchsreihe wurden noch weiter 14 Tage bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt, ohne dass sich der *Cu*-Gehalt geändert hätte. Das Lösungsgleichgewicht, welches sich mit steigender Temperatur nach höheren *Cu*-Konzentrationen verschiebt, geht bei sinkender Temperatur nicht wieder zurück.

Es soll nun schliesslich eine Zusammenstellung aller Resultate gegeben werden, aus der ein Überblick über sämtliche Erscheinungen gewonnen werden kann, welche beim Zusammenbringen von $Cu(OH)_2$, CuO und Lauge auftreten können.

In der folgenden Fig. 7 ist wie in der schematischen Zeichnung Fig. 6 als Abszisse die Normalität der Lauge, als Ordinate die Konzentration der Lösung Mole *Cu*/Liter eingetragen. Betrachten wir zunächst die Verhältnisse bei 18° (die ausgezogenen und punktierten Kurven). *DF* ist wieder die Löslichkeitskurve des $Cu(OH)_2$. Dieselbe würde vielleicht besser als ein Streifen gewisser Breite darzustellen sein, wenn man dem Umstande Rechnung tragen will, dass das Hydroxyd, je nach seinem Alterungs- bzw. Dispersitätsgrade eine etwas variable Löslichkeit besitzt[1].

CG ist die Cupritkurve.

Der Schnittpunkt *E* — Umwandlungspunkt $Cu(OH)_2$ = Cuprit — tritt praktisch nicht in Erscheinung.

DF entsprechende Gleichgewichte sind metastabil und verändern sich, indem aus den Lösungen feste Lösungen von CuO und $Cu(OH)_2$ abgeschieden werden. Es werden dabei Gleichgewichtszustände durchlaufen, die zwischen *DF* und *ab* gelegen sind, bis *ab* erreicht ist. Dieses schneidet *CG* in *b*, und *b* ist als diejenige Konzentration der Lauge anzusehen, die wir mindestens anwenden müssen, um von

[1]) Siehe Melbey, C. B. III, 480 (1922).

Hydroxyd ausgehend Cuprit zu machen. Denn wenn auch der Umwandlungspunkt $Cu(OH)_2$ + Cuprit früher, bei *E* liegt, so ist doch das hier entstehende Cuprit nicht stabil. Denn Gleichgewichte, die dem Stück *bG* entsprechen, müssen ebenfalls auf *ab* übergehen. *cd*, die Löslichkeitskurve des Oxydes bei 18° schneidet *CG* dagegen bei *d*, weshalb das Oxyd einer höheren Laugenkonzentration zur Umwandlung in Cuprit bedarf als das Hydroxyd.

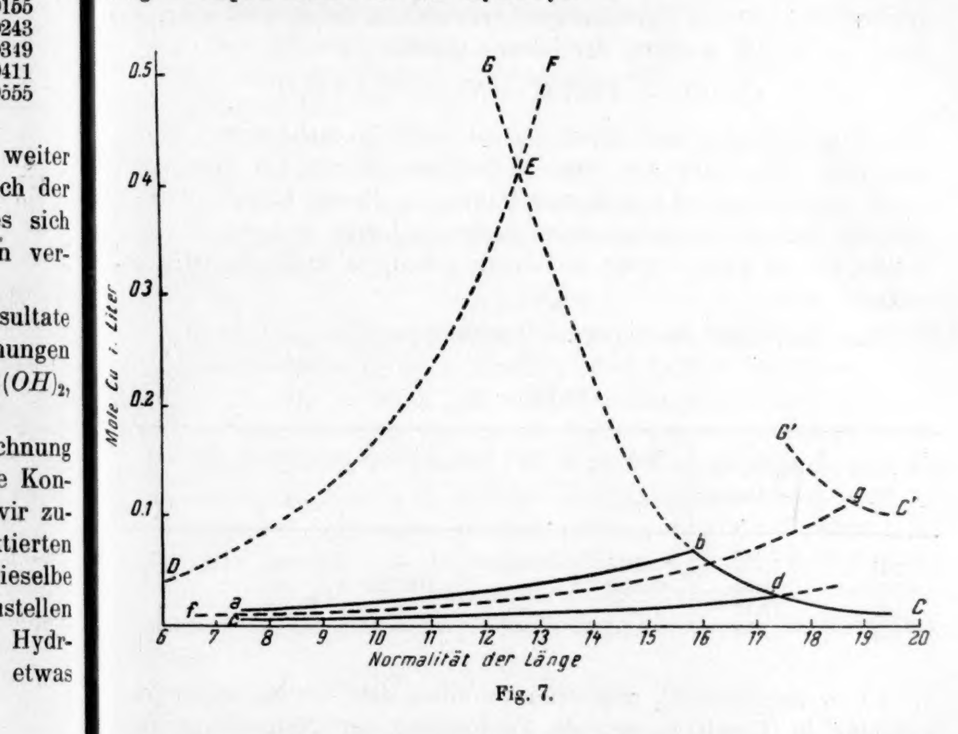


Fig. 7.

DF und *ab* divergieren immer mehr nach höheren Laugenkonzentrationen, damit wächst auch die Metastabilität des $Cu(OH)_2$ und seine Umwandlungsgeschwindigkeit in wasserärmere Produkte unter Schwarzfärbung. Nach Lage der Kurve scheint dieselbe bei geringem Gehalt an Alkali verschwindend klein zu werden.

In 10 norm. Lauge kann man durch kurzes Schütteln mit $Cu(OH)_2$ ziemlich kupferreiche Lösungen herstellen, die besonders, wenn man sie durch Filtrieren vom Bodenkörper befreit, lange haltbar sind. Wenn man diese mit fester Natronlauge versetzt, so kommt man in dem Masse, wie diese sich löst, zu Lösungen, deren *NaOH*-Konzentration

oberhalb des Umwandlungspunktes b gelegen ist und aus denen dann festes Natriumcuprit in schönen kobaltblauen Kristallen ausfällt. Wie man aus einer konzentrierten Kochsalzlösung durch starke Natronlauge festes $NaCl$ fällen kann, so hier aus der Cupritlösung festes Cuprit. Es handelt sich in beiden Fällen um die die Löslichkeit vermindernde Wirkung eines gleichionigen Zusatzes.

$Cu(OH)_2$ zu einer 17 norm. $NaOH$ gesetzt, muss sich gemäss unserm Diagramm in Natriumcuprit verwandeln, dabei wird aber, wie schon auf S. 107 erwähnt, der Lösung gemäss

$$Cu(OH)_2 + 2NaOH = Na_2CuO_2 + 2H_2O$$

$NaOH$ entnommen und zwar um so mehr, je mehr man $Cu(OH)_2$ anwendet. Wie nun aus dem Verlauf der Kurve Cb hervorgeht, steigt mit sinkender Laugenkonzentration in diesem Gebiet die Löslichkeit. Deshalb muss bei einer gegebenen Lauge so hoher Konzentration um so mehr Kupfer in Lösung gehen, je mehr $Cu(OH)_2$ genommen wird.

Dies bestätigen die folgenden Versuche.

Tabelle 25.

Versuch Nr.	Normalität der Lauge	Mole Cu in Liter beim Schütteln mit Gramm $Cu(OH)_2$				
		0·3	1	3	5	10
161	18·37	0·0314	0·0418	—	—	—
162	18·62	0·0289	—	0·0732	—	—
163	19·19	0·0280	—	—	0·0989	—
164	21·58	0·0203	—	—	—	0·1868

Ist so viel $Cu(OH)_2$ angewendet worden, dass die bei seiner Umwandlung in Cuprit eintretende Verdünnung der Natronlauge den Umwandlungspunkt b erreichen lässt, dann wird entweder der Überschuss in braune feste Lösung übergehen oder da sich ja immer erst das Hydroxyd als solches löst, bei Gegenwart von Cuprit als Keim aus diesem Cuprit fallen und das Gleichgewicht des metastabilen Stückes bG erreicht werden können.

Bei 80° gelten die gestrichelten Kurven C', G' und fg. Da ab von der Temperatur in seiner Lage wenig beeinflusst wird und nahe mit fg zusammenfällt, so unterscheidet sich das Verhalten von Oxyd und Hydroxyd bei höherer Temperatur praktisch nicht. Der Umwandlungspunkt liegt hier bei wesentlich höherer Laugenkonzentration, bei g.

Dieser Umstand bedingt eine sehr merkwürdige Erscheinung. Nimmt man eine 18 norm. *NaOH* und schüttelt sie bei gewöhnlicher Temperatur mit *CuO* oder $Cu(OH)_2$, so gehen sie in Cuprit über, was bei ersterem eine Verfärbung von braun in blau zur Folge hat; denn wir befinden uns oberhalb der für diese Temperatur geltenden Umwandlungspunkte *b* und *d*. Erwärmt man jetzt auf 80°, so wird der Bodenkörper unter Verwandlung in feste Lösung von *CuO* und $Cu(OH)_2$ braun, denn nun befinden wir uns unterhalb des für diese Temperatur geltenden Umwandlungspunkts *g*.

Kühlt man nun wieder ab, so wandelt sich die feste Lösung abermals in Cuprit um.

Es ist auch verständlich, warum die Bemühungen, ein kupfersaures Kaliumsalz herzustellen, vergeblich sind. Das Kaliumsalz hat wahrscheinlich, wie die meisten Kaliumsalze eine grössere Löslichkeit als das Natriumsalz. Bei gewöhnlicher Temperatur liegt also der Umwandlungspunkt

$$CuO \rightleftarrows K_2CuO_2$$

bei höherer Laugenkonzentration als beim Natriumsalz. Da nun von Kalilauge sich keine so hoch konzentrierten Laugen herstellen lassen, wie von *NaOH*, so kann dieser Umwandlungspunkt nicht erreicht werden. Versucht man nun durch Steigerung der Temperatur die Laugenkonzentration zu erhöhen, so entrückt in gleichem Tempo die Umwandlungstemperatur zu höheren Laugenkonzentrationen.

Schliesslich mag noch erwähnt werden, dass die Divergenz der Kurven *DF* und *cd*, d. h. die steigende Differenz in der Löslichkeit von $Cu(OH)_2$ und *CuO*, mit wachsender Laugenkonzentration auch eine Forderung der Annahme der Cupritbildung ist. Denn für die Gleichgewichte

$$1. \quad Cu(OH)_2 + 2\,OH' \rightleftarrows CuO_2'' + 2\,H_2O$$

und

$$2. \quad CuO + 2\,OH' \rightleftarrows CuO_2'' + H_2O,$$

gilt bei Gegenwart von $Cu(OH)_2$ bzw. *CuO* als Bodenkörper

$$K_1 = \frac{C_{1_{CuO_2''}}}{C^2_{1_{OH'}}} \quad \text{und} \quad K_2 = \frac{C_{2_{CuO_2''}}}{C^2_{2_{OH'}}}.$$

Für die gleiche Laugenkonzentration folgt

$$\frac{C_{1_{CuO_2''}}}{C_{2_{CuO_2''}}} = C,$$

d. h. wenn die von uns bestimmte Kupferkonzentration gleich der Konzentration der CuO_2''-Ionen ist, dann muss das Verhältnis der Lös-

lichkeit von $Cu(OH)_2$ und von CuO in jeder Lauge konstant sein. Dasselbe wird verlangt für die Cupritbildung nach

$$Cu(OH)_2 + OH' = HCuO_2' + H_2O$$

und

$$CuO + OH' = HCuO_2'.$$

Dies trifft aber nicht genau zu, ein Zeichen, dass auch diese bisher gemachte Annahme den Tatsachen nicht entspricht.

Hiermit sind wohl alle Erscheinungen aufgeklärt, welche beim Zusammenbringen von CuO, $Cu(OH)_2$ und Natronlauge auftreten können.

Nach der quantitativen Seite freilich bleibt noch manches zu wünschen übrig. So wenig wie die Konstanten der den einzelnen Kurven zukommenden Gleichgewichte genau gefunden werden können, lässt sich auch die OH'-Konzentration der Schnitt- oder Umwandlungspunkte errechnen, was andernfalls in folgender Weise möglich wäre.

Vorausgesetzt, dass das Kupfer in der Lösung wesentlich als CuO_2''-Iion vorhanden ist, gilt

für DF $$\frac{C^2_{OH'}}{C_{Cu}} = K_1,$$

für cd $$\frac{C^2_{OH'}}{C_{Cu}} = K_2$$

und für CG $$C^2_{OH'} \cdot C_{Cu} = K_3.$$

Für die Schnittpunkte

$$E:\ C_{NaOH} = \sqrt[4]{K_1 K_3}$$

und

$$d:\ C_{NaOH} = \sqrt[4]{K_2 K_3}.$$

Es ist zu erwarten, dass für die Löslichkeit anderer Metallhydroxyde oder Oxyde in Laugen ähnliche Verhältnisse wie hier beim Kupfer obwalten werden. Für das Chrom konnte ich das schon kurz zeigen[1]). Aber auch für Blei, Zink, Aluminium und Beryllium scheint sich diese Erwartung zu erfüllen, wie in Gang befindliche Untersuchungen beweisen, wenn auch in den einzelnen Fällen gewisse Besonderheiten auftreten.

Zusammenfassung.

1. Das blaue Kupferhydroxyd löst sich in starker Natronlauge in erheblicher Menge zu tiefblauen Lösungen, aus denen, wenn eine Laugenkonzentration von 17 norm. nicht überschritten wird, mit der

[1]) Erich Müller, Zeitschr. f. angew. Chemie **35**, 557 (1922).

Zeit schwarzbraune Niederschläge fallen. Das ungelöst bleibende verfärbt sich ebenfalls mit der Zeit braun. Diese entstehenden dunklen Körper sind als feste Lösungen von *CuO* und $Cu(OH)_2$ aufzufassen, deren $Cu(OH)_2$- bzw. Wassergehalt in gesetzmässigem Zusammenhang mit der Kupferkonzentration der überstehenden Lösung steht. Die Entwässerung des $Cu(OH)_2$ erfolgt allmählich über eine fortlaufende Reihe dieser festen Lösungen, führt aber nicht zum wasserfreien *CuO*.

2. Die Löslichkeit des *CuO* sowohl wie die des $Cu(OH)_2$ steigt mit der Stärke der Laugen zunächst an; oberhalb einer bestimmten Laugenkonzentration nimmt sie aber wieder ab. Die Löslichkeit des $Cu(OH)_2$ ist erheblich grösser als die des *CuO*. Im ansteigenden Ast der Löslichkeitskurve gilt angenähert die Beziehung $\frac{C^2_{NaOH}}{C_{Cu}} = K$, im absteigenden Ast $C^2_{NaOH} \cdot C_{Cu} = k$[1]. Die Maxima der Löslichkeiten entsprechen den Umwandlungspunkten $CuO \rightleftarrows$ bzw. $Cu(OH)_2 \rightleftarrows$ kupfer(2)saures Natrium. Deshalb verwandelt sich *CuO* sowohl wie $Cu(OH)_2$ beim Behandeln mit sehr starken Laugen in Cuprit.

3. Ein kupfer(2)saures Natrium lässt sich aus wässeriger alkalischer Lösung kristallisiert erhalten; es besitzt eine kobaltblaue Farbe und hat wahrscheinlich die Zusammensetzung Na_2CuO_2.

4. Es wird ein Diagramm entworfen, welches alle Möglichkeiten überblicken lässt, welche beim Behandeln von *CuO* und $Cu(OH)_2$ mit stärkeren Laugen auftreten können. Die Ansicht, dass das Kupferhydroxyd in seinen Lösungen in Laugen kolloid gelöst sei, kann nicht mehr aufrecht erhalten werden.

Literaturnachweise.

Rolloff, Gehlens neues Journ. d. Chemie **6**, 439 (1806).
Proust, Gehlens neues Journ. d. Chemie **6**, 552.
Chodnew, Journ. f. prakt. Chemie **28**, 212 (1843).
Proust, Ann. Chim. Phys. **32**, 41 (1826).
Spring und Lucion, Zeitschr. f. anorg. Chemie **2**, 195 (1892).
H. W. Fischer, Zeitschr. f. anorg. Chemie **40**, 39 (1904).
E. Müller und F. Spitzer, Zeitschr. f. Chemie u. Industrie d. Kolloide 1, Heft 2 (1906).
E. Müller, Zeitschr. f. anorg. Chemie 1907, S. 417.
Berczeller, Biochem. Zeitschr. **93**, 230 (1919).
Kohlschütter und Tüscher, Zeitschr. f. anorg. Chemie **111**, 193 (1920).
Melbey, C. B. 1922, III, 480.
Cornu, C. B. 1907, II, 1165.
Allmand, C. B. 1910, I, 728, 1691.
Becquerel, Compt. rend. **34**, 573 (1852).
Böttger, Journ. f. prakt. Chemie **73**, 491 (1858), Jahrb. **1856**, 198.

Habermann, Zeitschr. f. anorg. Chemie **50**, 318 (1906).
Peligot, Compt. rend. **53**, 209 (1861).
Villiers, Compt. rend. **120**, 322 (1895).
Bonsdorf, Zeitschr. f. anorg. Chemie **41**, 132.
Donath und Fresenius, Analyt. Zeitschr. **40**, 135.
Cross, Jahresber. **179** (1879).
Rubenbauer, Zeitschr. f. anorg. Chemie **30**, 331.
van Bemmelen, Zeitschr. f. anorg. Chemie **5**, 466 (1894); **49**, 136 (1906).
Herz, Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 155; **28**, 343, 474.
Herz und Fischer, Zeitschr. f. anorg. Chemie **31**, 312.
Tubandt, Zeitschr. f. anorg. Chemie **45**, 368.
Kremann, Zeitschr. f. anorg. Chemie **38**, 87.
Hantzsch, Zeitschr. f. anorg. Chemie **30**, 289 (1902).
Fricke, Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 129 (1920).
Russ, Zeitschr. f. anorg. Chemie **41**, 251.
Donath, Zeitschr. f. analyt. Chemie **40**, 137 (1901).

Über die Strömungsdoppelbrechung von Farbstofflösungen.

Von

H. Freundlich, C. Schuster und H. Zocher.

(Eingegangen am 13. 3. 23.)

Die Erscheinung der Strömungsdoppelbrechung, die Diesselhorst und Freundlich[1]) zuerst am Vanadinpentoxydsol näher untersucht haben, ist, wie Zocher[2]) in einer Arbeit über Sole mit nichtkugeligen Teilchen ausführt, nicht auf dieses Sol und auf das des Eisenoxyds beschränkt, vielmehr lässt sie sich bei einer ganzen Reihe anderer kolloider Lösungen nachweisen. Zocher nennt eine Anzahl organischer Farbstoffe, deren Sole unter bestimmten Bedingungen Doppelbrechung und Schlierenbildung erkennen lassen, unter ihnen das Benzopurpurin. Wie er gemeinsam mit Kautsky fand, zeigt dieser Farbstoff in Lösungen ein merkwürdiges Verhalten. Es lassen sich Lösungen davon in doppelbrechendem Zustand gewinnen. Diese können durch Erwärmen in den nicht doppelbrechenden Zustand übergeführt werden, und in diesem isotropen Zustand kann man durch Elektrolytzusatz wiederum Doppelbrechung hervorrufen. Diese Möglichkeit beim Benzopurpurin, je nach Belieben durch Variation der Versuchsbedingungen doppelbrechende und nichtdoppelbrechende Lösungen zu gewinnen, legte den Gedanken nahe, an diesen Lösungen zu untersuchen, welche Rolle den einzelnen variierbaren Einflüssen bei dem Auftreten und Verschwinden der Strömungsanisotropie zukommt, welche Unterschiede doppelbrechende und nichtdoppelbrechende Benzopurpurinlösungen in ihrem sonstigen Verhalten zeigen, und zu prüfen, ob das

---

[1]) Diesselhorst, Freundlich und Leonhardt, Elster-Geitel-Festschrift 1915, S. 453; Freundlich, Zeitschr. f. Elektrochemie **22**, 27 (1916).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **98**, 293 (1921).

Auftreten der Doppelbrechung bei Elektrolytzusatz, wie Zocher annimmt, einer „gerichteten Koagulation“ gleich zu achten ist, und ob diese den für eine ungeordnete Koagulation bekannten Regelmässigkeiten folgt.

Der erste Abschnitt der vorliegenden Untersuchung beschäftigt sich mit dem Zusammenhang zwischen dem Auftreten der Doppelbrechung und dem Elektrolytgehalt der Lösungen; diesen folgen einige Beobachtungen über den Einfluss verschiedener Zusätze (Schutzkolloide und Nichtelektrolyte). Ein weiterer Abschnitt behandelt den Übergang anisotroper Lösungen in isotrope bei Temperaturerhöhung. Schliesslich sind noch einige Ergebnisse der ultramikroskopischen Untersuchung und Beobachtungen an anderen Farbstoffen angefügt.

Versuchsmaterial und -methode.

Die zunächst zu beschreibenden Versuche wurden sämtlich mit dem nämlichen Farbstoffpräparat ausgeführt und zwar mit dem Baumwollrot 4 B X der Badischen Anilin- und Sodafabrik. Doch war vorher festgestellt worden, dass auch Benzopurpurinpräparate anderer Herkunft und anderen Reinheitsgrades im wesentlichen dasselbe Verhalten zeigten. Der Farbstoff besitzt die Formel

$$\begin{array}{ccccccc} OH & & & & & & OH \\ | & & & & & & | \\ C_{10}H_5 & -N_2- & C_6H_3 & - & C_6H_3 & -N_2- & C_{10}H_5 . \\ | & & | & & | & & | \\ SO_3Na & & CH_3 & & CH_3 & & SO_3Na \end{array}$$

Das technische Präparat enthielt 15·4 % $NaCl$ — festgestellt durch Ausfällen der Farbsäure mit reiner Salpetersäure und Bestimmen des Halogens im Filtrat —. Es wurde gereinigt nach einem Verfahren, wie es auch Zocher angewandt hat. Man digerierte den Farbstoff unter Umrühren mit Wasser einige Zeit, saugte ihn ab, wusch ihn wiederholt aus und trocknete ihn. Auf diese Weise erhält man schliesslich ein Präparat, dass nur mehr 0·3 % $NaCl$ enthält. Freilich ist das Verfahren mit Verlusten an Farbstoff verbunden. Eine andere Methode, möglichst elektrolytfreie Farbstoffe zu gewinnen, ist schon von Pelet-Jolivet[1]) und von Wo. Ostwald[2]) beschrieben worden. Aus der Farbstofflösung wurde mit reiner Salpetersäure die blaue Farbsäure ausgefällt, gut ausgewaschen und getrocknet. Abgewogene Mengen davon wurden in einer berechneten Menge 0·1 norm. $NaOH$-Lösung gelöst, oder es wurden möglichst homogene, filtrierte und stark verdünnte Suspensionen der blauen Farbsäure in Wasser mit 0·1 norm. $NaOH$-Lösung bis zur reinen Rotfärbung titriert.

Die Strömungsdoppelbrechung wurde in den Solen beobachtet nach der sogenannten Wirbelmethode, wie sie von Zocher[3]) beschrieben worden ist; auch die angewandte Apparatur: Glasplattensatz als Polarisator, Nikol als Analysator war dieselbe. Die Lösungen befanden sich bei der Prüfung in Erlenmeyerkölbchen von 100 ccm Inhalt. Dabei

---

[1]) Die Theorien des Färbeprozesses. Dresden 1910, S. 29.

[2]) Kolloidchem. Beiheft **10**, 191 (1919).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **98**, 301 (1921).

muss man natürlich Sorge tragen, dass ihr Boden keine allzu grossen Anisotropien infolge von Spannungen zeigt. Doch gelingt es bei einiger Übung leicht, eine Aufhellung des Gesichtsfeldes, die von einer Anisotropie des Glases herrührt, von einer solchen zu unterscheiden, die von der Farbstofflösung herstammt. Durch Verwendung stets gleicher Flüssigkeitsmengen ist dafür zu sorgen, dass die Schichtdicke bei allen Versuchen dieselbe ist. Man versetzt das zu untersuchende Sol durch kräftiges Umschwenken in eine Rotationsbewegung, wobei man Schaumbildung möglichst vermeiden muss, und hält das Kölbchen dann ruhig unter den auf Dunkel gestellten Analysator. Bei nicht doppelbrechenden Lösungen bleibt das Gesichtsfeld gleichmässig dunkel, bei den doppelbrechenden sieht man eine fleckenweise Aufhellung, und kurz ehe die Flüssigkeit wieder zur Ruhe kommt, stellt sich in der Mitte ein dunkles Kreuz ein.

Das Auftreten der Doppelbrechung bei Elektrolytzusatz.

Das Auftreten von Doppelbrechung in Benzopurpurinlösungen ist nicht in allen Fällen notwendig an die gleichzeitige Gegenwart eines fremden Elektrolyten geknüpft. Von einer gewissen höheren Konzentrationsstufe an tritt in den reinen Farbstofflösungen auch ohne Zusatz eines Elektrolyten Doppelbrechung auf. Durch Auflösen von reiner Farbsäure in der berechneten Menge Natronlauge in der Kälte war eine Lösung gewonnen worden, die 3·7 ‰ Farbstoff enthielt. Sie zeigte starke Strömungsdoppelbrechung. Nun wurden von dieser Lösung eine Reihe von Verdünnungen hergestellt, wobei die Doppelbrechung bis zu einem Farbstoffgehalt von 0·01 bis 0·02 ‰ noch deutlich sichtbar blieb. Beim Erhitzen verschwindet die Doppelbrechung bei allen Konzentrationen. Die Lösungen wurden alle in der gleichen Weise aufgekocht, langsam abgekühlt und stehen gelassen. Die konzentrierteren kehren dann beim Stehen von selbst wieder in den anisotropen Zustand zurück, und zwar um so schneller, je konzentrierter sie sind. Bei 3·7 ‰ Farbstoffgehalt dauert es rund 12 Stunden, bei 1·9 ‰ zwei Tage, bei 0·95 ‰ vier Tage. Bei einer Farbstoffkonzentration unter 0·35 ‰ kehrt die Doppelbrechung auch nach mehreren Wochen nicht wieder.

Auf Grund dieser Versuche wurden für die Untersuchung des Elektrolyteinflusses auf das Auftreten der Strömungsanisotropie Lösungen mit 0·25 ‰ Farbstoff verwandt, so dass nicht zu befürchten war, dass das Bild der Elektrolytwirkung durch Alterungserscheinungen der Sole nennenswert gefälscht wird. Ferner war in einer Reihe vorläufiger Versuche ermittelt worden, dass Lösungen eines Farbstoffes, der nach dem ersten der beiden angegebenen Reinigungsverfahren gewonnen war und also noch 0·3 % *NaCl* enthielt, weder qualitativ noch quantitativ Unterschiede zeigten gegenüber den reinen Lösungen, die

man nach dem zweiten Verfahren gewonnen hatte. Für eine solche Lösung von 0·25 ‰ Gehalt an gereinigtem Farbstoff beträgt die Kochsalzkonzentration 0·012 Millimol im Liter. Diese geringe Menge ist bei den gewählten Versuchsbedingungen ohne Einfluss auf die Erscheinungen und wurde demgemäss nicht mit in Rechnung gesetzt. Selbst ein Kochsalzgehalt von 0·6 Millimol im Liter, wie er in einer Lösung von 0·25 ‰ Gehalt an technischem Farbstoff vorhanden ist, erwies sich noch als wirkungslos. Doch wurde für die Herstellung der Lösungen im Folgenden stets, wenn nichts anderes bemerkt ist, der gereinigte Farbstoff mit 0·3 % *NaCl*-Gehalt verwendet.

Ausgehend von der Anschauung, dass das Auftreten der Doppelbrechung bei Elektrolytzusatz von einer Koagulation oder einem ähnlichen Vorgang herrührt, haben wir angenommen, dass der Augenblick des Sichtbarwerdens der Doppelbrechung in einer vorher nicht doppelbrechenden Lösung bei gleicher Farbstoffkonzentration für wachsende Elektrolytmengen einen vergleichbaren Zustand der Lösung anzeigt, ebenso wie man in dem Farbumschlag eines Gold- oder Kongorubinsols oder in einem bestimmten Trübungsgrad ein Kennzeichen für einen bestimmten Zustand eines Sols erblickt. Wir haben sozusagen Koagulationsgeschwindigkeiten bei verschiedenem Elektrolytgehalt gemessen, d. h. die Zeiten, die notwendig verstreichen vom Zusatz des Elektrolyten zu der nicht doppelbrechenden Lösung bis zum Auftreten einer deutlich sichtbaren Strömungsanisotropie.

Die Lösungen wurden hergestellt durch Auflösen abgewogener Farbstoffmengen unter Erhitzen; sie wurden 5 Minuten lang siedend erhalten, langsam abgekühlt und waren bei ihrer Verwendung 2 bis 3 Tage alt. Je 45 ccm Farbstofflösung wurden in einer Reihe von Erlenmeyerkölbchen abgemessen, dazu die bestimmte Elektrolytmenge in je 5 ccm Wasser gelöst, auf einmal rasch zugegeben, einige Male schnell umgeschwenkt und stehen gelassen. Dann wurde in bestimmten Zeiträumen in der schon beschriebenen Weise auf Strömungsdoppelbrechung geprüft. Die Temperatur war, wenn nicht anderes vermerkt, Zimmertemperatur.

Die Tabelle 1 veranschaulicht zunächst den allgemeinen Verlauf bei Zusatz von Chlornatrium. Die Konzentrationen beziehen sich auf den Gehalt nach dem Verdünnen des Sols; die Kreuze bedeuten Vorhandensein von Doppelbrechung, ein Doppelkreuz, dass sie stark ist.

Aus Tabelle 1 geht hervor, dass eine bestimmte Mindestkonzentration, ein Schwellenwert, notwendig ist, um die Lösung aus dem isotropen in den anisotropen Zustand überzuführen. Dieser Wert lag

Tabelle 1.
Auftreten der Doppelbrechung in einer Benzopurpurinlösung auf Zusatz von *NaCl*.

NaCl-Gehalt (Millimol im Liter)	Zustand der Lösung nach Stunden			
	2	10	24	48
2·0	—	—	—	—
4·0	—	—	—	—
10·0	—	—	—	—
20·0	—	+	+	+
40·0	+	+	+	+
100·0	+	+	+	+

für alle untersuchten einwertigen anorganischen Kationen — *Li*, *Na*, *K*, *Rb*, NH_4 — zwischen 10 und 20 Millimol im Liter für die Farbstoffkonzentration von 0·25 ‰. Nur die stark adsorbierbaren und flockend wirkenden organischen Kationen des Anilinchlorhydrats und des Strychnins verhalten sich anders, wie später ausgeführt werden wird.

Eine Abstufung der Elektrolytkonzentration zwischen 10 und 20 Millimol gab keine genaueren Resultate, da die etwa auftretenden Unterschiede sich nicht als reproduzierbar erwiesen. Dagegen zeigte sich beim Abstufen der Konzentration zwischen 10 und 100 Millimol folgender Verlauf.

Tabelle 2.
Auftreten der Doppelbrechung in einer Benzopurpurinlösung auf Zusatz von *NaCl*.

NaCl-Gehalt (Millimol im Liter)	Zustand der Lösung nach Minuten											
	5	10	13	17	22	25	30	40	60	80	95	135
10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+ (schw.)
30	—	—	—	+	+	+	++	++	++	++	++	++
40	—	—	+	+	+	++	++	++	++	++	++	++
50	—	—	—	—	—	+ (s.schw.)	Dbr.[1] kaum sichtbar				+	+
60	—	—	—	—	—	—	Dbr. kaum sichtbar				+	+
70	—	—	—	—	—	—	—	Dbr. kaum sichtbar			+ (schw.)	+
80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+	+	+
90	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+	+
100	—	—	—	schwach getrübt			trüb				+	+
110	—	—	trüb									

[1]) Dbr. = Doppelbrechung.

Man erkennt daraus, dass die Elektrolytwirkung nicht einfach mit der Konzentration ansteigt, also ihr nicht symbat verläuft, sondern dass sie ein deutliches Optimum bei 40 Millimol im Liter hat; bei höheren Konzentrationen sind die Zeiten bis zum Auftreten der Doppelbrechung wieder grösser. Oberhalb 100 Millimol tritt rasch Trübung der Lösung ein, man nähert sich der Konzentration, die dem Koagulationswert entspricht, während bei 100 Millimol Trübung und Doppelbrechung zusammen auftreten können, die Trübung aber sich rascher einstellt als die Doppelbrechung.

Wenn auch bei den zahlreichen Wiederholungen dieser Versuchsreihe in einzelnen Zeitwerten, namentlich in dem Konzentrationsgebiet zwischen 80 und 100 Millimol, geringe Abweichungen auftraten, so war doch der allgemeine Verlauf der nämliche, insofern als das Optimum der Elektrolytwirkung bei 40 Millimol im Liter stets deutlich bemerkbar war.

Bei der Prüfung der Chloride einwertiger Kationen (*Li*, *Na*, *K*, *Rb*, NH_4) ergab sich auch hier für alle dasselbe Bild. Wie schon oben angegeben, lagen die Schwellenwerte bei den nämlichen Konzentrationen von 10 bis 20 Millimol. Dann folgte immer ein rasches Ansteigen der Wirksamkeit bis 40 Millimol und ein starkes Abfallen bei 60 bis 100 Millimol. Auch die Zeitwerte selbst, für gleiche Konzentrationen verglichen, zeigten für die genannten Ionen nur geringe Abweichungen voneinander und lagen für 40 Millimol bei 10 bis 20 Minuten. Für NH_4Cl wurde nach der Zone verminderter Wirkung bei 60 bis 80 Millimol ein erneutes Ansteigen von 80 bis 100 Millimol gefunden, mit einem zweiten Optimum bei 100 Millimol und einem zweiten Minimum kurz vor der Trübungskonzentration. Während diese für Chlornatrium bei 110 Millimol liegt, ist sie für Chlorammonium etwas höher bei 140 Millimol. Tabelle 3 zeigt den Verlauf für eine 0·25 $^0/_{00}$ige Farbstofflösung mit NH_4Cl.

Der Einfluss der Anionen tritt stark zurück. So verhielten sich qualitativ und quantitativ Chloride, Jodide, Sulfate und Acetate gleich. Sehr ausgeprägt zeigten sich die für Chlornatrium geschilderten Verhältnisse beim Jodkalium. Eine gewisse Abweichung zeigte das Rhodanammonium, bei dem mit 40 Millimol in 8 Minuten schon Doppelbrechung auftrat, bei 60 Millimol in der gleichen Zeit schon Trübung der Lösung.

Der Einfluss der Farbstoffkonzentration auf die eben dargelegten Verhältnisse lässt sich dahin kennzeichnen, dass bis zu jenen Konzentrationen aufwärts, bei denen die Alterungserscheinungen eine Rolle

Tabelle 3.

Auftreten der Doppelbrechung in einer Benzopurpurinlösung auf Zusatz von NH_4Cl.

NH_4Cl-Gehalt (Millimol im Liter)	Zustand der Lösung nach Minuten						
	15	25	35	55	75	120	300
8	—	—	—	—	—	—	—
10	—	—	—	—	—	—	+
20	—	—	—	+	+	+	+
40	—	+	+	+	++	++	++
60	—	—	—	—	+ (schw.)	+	+
80	—	—	—	+	+	+	+
100	—	—	+	+	+	+	+
120	—	—	—	—	—	trüb	
140	—	—	trüb				
160	trüb						
180	trüb						

zu spielen anfangen, das Bild dasselbe bleibt. So waren die Zahlenwerte für eine Lösung von 0·5 ‰ noch die gleichen. Zur Darstellung des Verlaufs bei niedrigeren Farbstoffkonzentrationen mag noch eine Versuchsreihe angeführt werden.

Tabelle 4.

Auftreten der Doppelbrechung in einer verdünnten Benzopurpurinlösung (0·125 ‰) auf Zusatz von NH_4Cl.

NH_4Cl-Gehalt (Millimol im Liter)	Zustand der Lösung nach Minuten						
	20	35	55	75	135	300	
10	—	—	—	—	—	—	
20	—	—	+	+	+	+	
40	—	+	+	+	+	+	
60	—	—	—	—	+	+	
80	—	—	—	—	+	+	
100	—	—	—	+	+	+	schwach
120	—	—	+		schwache Dbr.		gelbrot
140	—	—	—	—	—	—	verfärbt
160	—	—	—	—	—	—	
180					trüb		

Wie oben wurde anfangs alle 5 Minuten, später alle 10 Minuten, nach 135 Minuten alle 30 Minuten beobachtet. Man erkennt, dass sowohl der Schwellenwert für den Eintritt der Doppelbrechung als auch der Trübungswert erhöht sind. Die Zeitwerte sind im allgemeinen

etwas grösser, die Zonen geringerer Wirksamkeit scheinen verbreitert zu sein.

Es ist uns nicht gelungen, dieses merkwürdige Verhalten sicher zu erklären. Zunächst lag es vielleicht nahe, an eine Umladung der Farbstoffteilchen in dem Gebiete von 60 bis 80 Millimol zu denken. Indessen zeigten Kataphoreseversuche, dass die Mizellen im ganzen untersuchten Bereich von Elektrolytkonzentrationen negativ geladen waren.

Ein Anhalt, in welcher Richtung man nach einer Erklärung suchen sollte, gaben Versuche über das Verhalten des Tyndallichtes der Sole. Die reine, nichtdoppelbrechende Farbstofflösung von 0·25 ‰ Gehalt, zeigte nur einen schwachen Tyndallkegel. In fünf verschiedenen Versuchen wurden steigende Mengen *NaCl* zugesetzt, und zwar 20, 40, 60, 80 und 100 Millimol, wie dies schon früher beschrieben worden ist. Es zeigte sich eine Zunahme der Stärke des Tyndallkegels sofort nach dem Elektrolytzusatz und zwar gleichmässig zunehmend mit steigender Elektrolytkonzentration. Dagegen trat die Doppelbrechung, wie schon erörtert, zuerst bei 40 Millimol auf, später bei tieferen und höheren Gehalten.

Dies drängt dazu, einen Wettbewerb zwischen zwei Vorgängen anzunehmen. Der eine ist nichts anderes als die Koagulation im üblichen Sinne, die zu ungeordneten Haufen von Teilchen führt. Für sie gelten also Regelmässigkeiten[1]), wie sie Zsigmondy, v. Smoluchowski, Freundlich u. a. hervorgehoben haben: ein eindeutiges starkes Ansteigen der Koagulationsgeschwindigkeit mit der Koagulatorkonzentration, bis schliesslich bei hohen Elektrolytkonzentrationen das Gebiet der sogenannten raschen Koagulation erreicht wird. Eine Folge dieser Koagulation ist die zunehmende Verstärkung des Tyndallkegels der Farbstofflösung mit wachsender Elektrolytkonzentration. Für die Doppelbrechung dagegen wird die Entstehung nichtkugeliger Teilchen erforderlich sein; denn nach den Versuchen von Diesselhorst und Freundlich und von Zocher tritt die Doppelbrechung nur in Solen mit solchen Teilchen auf. Ob es nun nötig ist, dass stäbchen- und scheibchenförmige Teilchen durch das Strömen der Flüssigkeit unmittelbar gerichtet werden, oder ob es nach Weigert[2]) für die Doppelbrechung erforderlich ist, dass amikronische, nichtkugelige Teilchen Schwärme mit amikronischen Abständen bilden, sei hier nicht erörtert. Nach den Versuchen von Zocher ist es nun wahrscheinlich, dass

[1]) Siehe Freundlich, Kapillarchemie, 2. Aufl. S. 591 ff.
[2]) Weigert und Pohle, Kolloidzeitschr. 28, 158 ff. (1921).

diese nichtkugeligen Teilchen nicht einfach grosse homogene Kriställchen sind, sondern dass es sich vielmehr um nichtkugelige Verbände der ursprünglichen Mizellen handelt[1]). Für ihr Auftreten macht er eine „gerichtete oder geordnete Koagulation" verantwortlich. Zwischen der Geschwindigkeit dieser geordneten Koagulation und der gewöhnlichen, ungeordneten wird ein ähnlicher Gegensatz bestehen, wie zwischen der Ordnungsgeschwindigkeit und der Häufungsgeschwindigkeit, die Haber[2]) neuerdings für das Entstehen von Niederschlägen und kolloiden Teilchen als wichtig ansieht. Der Häufungsgeschwindigkeit entspricht die gewöhnliche Koagulationsgeschwindigkeit. Die Geschwindigkeit der geordneten Koagulation wird dagegen mehr das Gepräge einer Ordnungsgeschwindigkeit haben, die unter vergleichbaren Bedingungen wohl kleiner ist als die Häufungsgeschwindigkeit und für die etwa eine bestimmte Teilchengrösse der aufbauenden Mizellen besonders vorteilhaft ist. Aber auch bei der geordneten Koagulation wird es, wie bei der ungeordneten, wichtig sein, dass die Teilchen zu einem gewissen Grade entladen sind.

Von diesem Standpunkt lässt sich das beobachtete Verhalten etwa folgendermassen erklären. Bei den kleinen Elektrolytkonzentrationen, etwa 20 Millimol bei den bisher betrachteten Salzen, ist sowohl die Häufungsgeschwindigkeit wie die Ordnungsgeschwindigkeit klein; bei 40 Millimol verlaufen die ungeordnete wie die geordnete Koagulation schneller, stören sich aber noch nicht, d. h. durch die ungeordnete Koagulation werden noch nicht merkbar viel Teilchen der geordneten entzogen, und da die Doppelbrechung wohl empfindlicher ist als die Trübung, so kann man sie schon nach 15 bis 20 Minuten beobachten. Bei 60 Millimol ist aber die rascher verlaufende ungeordnete Koagulation sehr stark begünstigt. Sie verbraucht schnell einen erheblichen Teil der Amikronen, für die geordnete Koagulation bleibt nur eine geringe Konzentration von ihnen zurück. Bei verdünnten Farbstofflösungen tritt ja (vgl. Tabelle 4) die Strömungsdoppelbrechung bei gleichem Elektrolytgehalt langsamer auf. Dabei ist zu bemerken, dass sich die ungeordnete Koagulation, von der hier gesprochen wird, noch nicht in einer Trübung der Lösung äussert; auch ultramikroskopisch ist sie nur an einer Zunahme des Tyndallkegels zu bemerken. Vielleicht steht

---

[1]) Es sei darauf hingewiesen, dass Kohlschütter und Steck [Zeitschr. f. Elektrochemie **28**, 554 (1922)] für die Entstehung von *Ag*-Kristallen in *Ag*-Solen zum Ergebnis gelangen, sie kämen nicht dadurch zustande, dass mehrere Mizellen zu einem grösseren Kristall zusammenkristallisierten, sondern auf einem anderen mittelbaren Wege.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **55**, 1717 (1922).

mit dieser ungeordneten Koagulation im Zusammenhang eine leichte Aufhellung der Farbe und eine Verschiebung des Farbtons der Lösung nach gelbrot, die in dem Konzentrationsgebiet vor der eigentlichen Trübungszone auftritt.

Der zweite Anstieg, wie es besonders aus Tabelle 3 hervorgeht, wäre vielleicht so zu deuten: die grösseren Teilchen, die durch die ungeordnete Koagulation zunächst entstehen, können ihrerseits wiederum zu grösseren geordneten Komplexen zusammentreten. Die Geschwindigkeit dieses Vorganges nimmt zu mit steigender Konzentration jener grösseren Teilchen und mit steigendem Elektrolytgehalt. Der Vorgang hat auch einen höheren Schwellenwert als die geordnete Koagulation der kleinsten Teilchen und verläuft bei 60 Millimol Elektrolytgehalt noch sehr langsam.

Diese Erklärung sei nur mit Vorbehalt wiedergegeben. Immerhin gestattet sie, sich ein Bild von dem sonst ziemlich rätselhaften Verlauf dieser Vorgänge zu machen.

Bei der Untersuchung der Wirkung zweiwertiger Kationen ergab sich ein ganz ähnlicher Verlauf wie der oben für die einwertigen geschilderte, aber in einem wesentlich niedrigeren Konzentrationsgebiet. Dies war ja zu erwarten, falls auch, wie angenommen, für die gerichtete Koagulation eine Entladung der Teilchen erforderlich war. Eine Versuchsreihe mit $MgCl_2$ sei angeführt. Der Farbstoffgehalt war wieder 0·25 ‰.

Tabelle 5.
Auftreten der Doppelbrechung in einer Benzopurpurinlösung auf Zusatz von $MgCl_2$.

$MgCl_2$-Gehalt (Millimol im Liter)	Zustand der Lösung nach Minuten							Zustand der Lösung nach 12 Stunden
	40	60	80	100	120	150	180	
0·04	—	—	—	—	—	—	—	+
0·08	—	—	—	—	—	—	+	+
0·12	—	—	—	—	+	+	+	+
0·16	—	—	+	+	+	+	+	+
0·20	—	+	+	+	+	+	+	+
0·40	—	—	—	—	—	—	—	+ (schw.) } schw. Verfärb. n. Gelbrot
0·60	—	—	—	—	—	—	—	+
0·80	—	—	—	—	—	+	+	+
1·0	—	—	—	—	trüb			

Auch hier waren die Verhältnisse für $Mg^{\cdot\cdot}$-, $Sr^{\cdot\cdot}$-, $Ba^{\cdot\cdot}$- und $Cd^{\cdot\cdot}$-Ion ganz ähnlich. Die Schwellenwerte lagen bei etwa 0·03 Millimol im Liter, ein Optimum bei 0·2 Millimol, dann folgte eine starke verminderte

Wirksamkeit bei 0·3 bis 0·7 Millimol und ein Wiederansteigen bei 0·7 bis 0·9. Bei 1·0 Millimol tritt bald Trübung ein; für $Sr^{\cdot\cdot}$- und $Ba^{\cdot\cdot}$-Ion schon früher, bei 0·8 Millimol. Als weiteres Beispiel sei noch eine Versuchsreihe mit $CdSO_4$ angeführt.

Tabelle 6.

Auftreten der Doppelbrechung in einer Benzopurpurinlösung auf Zusatz von $CdSO_4$.

$CdSO_4$-Gehalt (Millimol im Liter)	Zustand der Lösung nach		
	10 Minuten	30 Minuten	20 Stunden
0·2	–	+	+
0·4	–	–	+
0·6	–	–	–
0·8	–	–	+
1·0	+	+	+ (schwach getrübt)

Für $SrCl_2$ und $BaCl_2$ lagen, wie schon erwähnt, die Trübungswerte etwas tiefer, bei 0·8 Millimol. Demgemäss tritt zwar das Optimum bei 0·2 Millimol klar hervor, aber weniger klar das zweite Ansteigen der Wirksamkeit. Sie zeigen also ein Verhalten, wie es bei den einwertigen Kationen $Na^{\cdot}$-Ion hatte zum Unterschied von $K^{\cdot}$- und $NH_4^{\cdot}$-Ion.

Vernachlässigt man diesen Unterschied des *Sr* und *Ba* gegenüber den anderen zweiwertigen Ionen bezüglich des Trübungswertes, so gestattet folgende Übersicht einen Vergleich des Verhaltens der anorganischen ein- und zweiwertigen Kationen.

Tabelle 7.

Vergleich der Verhalten anorganischer ein- und zweiwertiger Kationen.

Konzentrationswert (Millimol im Liter)	bei einwertigen Kationen (*Li*, *Na*, *K*, *Rb*, NH_4)	bei zweiwertigen Kationen (*Mg*, *Sr*, *Ba*, *Cd*)
Schwellenwert	10	0·03
Optimum	40	0·2
Zone verminderter Wirksamkeit	60—80	0·3—0·7
Zone erneuten Ansteigens der Wirksamkeit (namentlich bei NH_4Cl)	80—100	0·7—0·9
Trübung	110	1·0

Bei den höherwertigen Kationen werden die Unterschiede in der Wirksamkeit verschiedener Ionen undeutlich, weil die Konzentrationszone, die die Doppelbrechung hervorruft, ohne die Lösungen anderweitig allzusehr zu verändern, sehr schmal ist. Schwellenwert der Doppelbrechung und Trübungswert liegen dicht beieinander, oder es tritt in einer breiten Zone, die der Trübung vorangeht, ein Farbenumschlag der Lösung nach Blauviolett ein.

In ähnlicher Weise verhalten sich auch die stark flockend wirkenden organischen Kationen des Anilinchlorhydrats und des Strychninnitrats.

Freilich zeigen auch die dunkel gefärbten Lösungen manchmal noch eine schwache Doppelbrechung mit einer Andeutung der für die ein- und zweiwertigen Kationen geschilderten Verhältnisse bezüglich des Einflusses der Konzentration auf die Koagulationsgeschwindigkeit, wie nachfolgende Tabelle zeigt.

Tabelle 8.

Auftreten der Doppelbrechung in einer Benzopurpurinlösung auf Zusatz von $La(NO_3)_3$.

$La(NO_3)_3$-Gehalt (Millimol im Liter)	Zustand der Lösung nach	
	2 Stunden	24 Stunden
0·02	—	—
0·04	sehr schwache Dbr.; Lösung dunkelviolett gefärbt	
0·06		
0·08		
0·10	—	trüb
0·12	—	„

Strychninnitrat über 0·4 Millimol im Liter wirkt flockend, darunter trat keine Doppelbrechung ein; Anilinchlorhydrat über 0·1 Millimol im Liter bewirkte einen Farbenumschlag, darunter keine Doppelbrechung; Salzsäure über 0·08 Millimol im Liter rief einen Farbenumschlag hervor, darunter keine Doppelbrechung. Dagegen wirkte $NaOH$ qualitativ und quantitativ wie $NaCl$.

Hier sei noch erwähnt, dass die in diesem Abschnitt beschriebenen Versuche auch unter Verwendung des Kaliumsalzes des Benzopurpurins an Stelle des Natriumsalzes ausgeführt wurden. Es ergaben sich im Wesentlichen keine Unterschiede.

Der Einfluss von Kolloiden und von anderen Fremdstoffen.

Die bei gewöhnlichen Koagulationsvorgängen in erster Linie zutage tretende Gesetzmässigkeit, der Einfluss der Wertigkeit des koagulierenden Ions, hat sich, wie im vorangehenden Abschnitt ausgeführt wurde, auch bei der Entstehung der Doppelbrechung durch Elektrolytzusatz als gültig erwiesen, und damit ist ein Grund mehr beigebracht, diesen Vorgang als eine Koagulation zu betrachten. Eine weitere Bestätigung dieser Anschauung konnte die Untersuchung des Einflusses von Schutzkolloiden bringen.

In der Tat lässt sich durch Zusatz geeigneter Mengen solcher Kolloide (Gelatine und Albumin wurden untersucht) das Auftreten der Doppelbrechung bei Elektrolytzusatz verhindern. Die verwandte Gelatine war sehr rein und fast farblos. Folgende Versuchsreihe möge die Wirkung wachsender Gelatinekonzentrationen veranschaulichen. Es wurden jeweils 20 ccm 0·25‰iger Farbstofflösung verwandt, die bestimmte Gelatinemenge in 50 ccm Wasser gelöst, hinzugegeben und die Chlornatriummenge in 5 ccm Wasser gelöst, auf einmal zugesetzt. Die Endkonzentration an Farbstoff betrug also 0·1‰, die *NaCl*-Konzentration 50 Millimol im Liter; die angegebenen Gelatinekonzentrationen sind auch Endkonzentrationen.

Tabelle 9.

Der Einfluss der Gelatine auf das Auftreten der Doppelbrechung.

Konzentration der Gelatine (Gramm im Liter)	Zustand der Lösung nach 2 Stunden
0·002	+ klar
0·004	+ „
0·008	+ „
0·012	— „
0·016	— „
0·020	— „
0·040	— „
0·080	— trüb
0·120	— „
0·160	— „
0·200	— „
0·300	— klar
0·400	— „
0·500	— „

Man erkennt, dass eine bestimmte Mindestkonzentration an Gelatine notwendig ist, um das Auftreten der Doppelbrechung zu verhindern. Diese liegt bei den angegebenen Verhältnissen ungefähr bei 0·01 g bis

0·04 g im Liter, wo eine Schutzwirkung gegen den Eintritt der Doppelbrechung vorhanden ist, ohne dass sich die Lösungen weiter verändern. Bei Gelatinekonzentrationen von 0·08 bis 0·2 g im Liter scheint die Gelatine den Farbstoff gegen den Elektrolyten bezüglich der ungeordneten Koagulation empfindlich zu machen, indem eine Trübung eintritt, während eine gelatinefreie Lösung mit der gleichen *NaCl*-Konzentration vollkommen klar bleibt. Erst bei Gelatinekonzentrationen über 0·3 g im Liter findet sich eine Schutzwirkung gegen die ungeordnete Koagulation.

Es läge also hier in einem gewissen Konzentrationsbereich eine Sensibilisierung des Farbstoffsols durch die Gelatine vor, der erst bei höheren Konzentrationen eine Schutzwirkung folgt. Ein ähnliches Verhalten hatten Freundlich und Loening[1]) bei der Einwirkung von Gelatine auf Silbersole gefunden. Serumalbumin kann gegen das Eintreten der Doppelbrechung in ähnlicher Weise schützen wie Gelatine.

Auch der Einfluss dehydratisierender Stoffe wurde untersucht, nämlich der Zusatz von Alkohol und Aceton. Es stellte sich heraus, dass diese die Zone, innerhalb der Doppelbrechung auftritt, von beiden Seiten her einengen, indem der Schwellenwert erhöht, der Trübungswert erniedrigt erscheint. Durch Zusatz von Aceton (2 ccm zu 50 ccm Farbstofflösung) kann man eine vorhandene Doppelbrechung rasch zum Verschwinden bringen.

Das Verschwinden der Doppelbrechung beim Erwärmen.

Die Doppelbrechung von Benzopurpurinlösung verschwindet beim Erwärmen, wie schon Zocher und Kautsky beobachtet haben. Wir haben zunächst untersucht, ob sich für eine doppelbrechende Benzopurpurinlösung von bekanntem Gehalt an Farbstoff und an Elektrolyt und von gegebener Vorgeschichte eine bestimmte Temperatur reproduzierbar angeben liesse, bei der die Lösung die Eigenschaft der Strömungsanisotropie verliert, und ob ein Zusammenhang der Höhe dieser Temperatur mit den übrigen Eigenschaften der Sole zu erkennen ist. Der Temperaturpunkt, bei dem die Doppelbrechung verschwindet, sei im folgenden als Übergangspunkt bezeichnet. Es hat sich gezeigt, dass dieser Übergangspunkt für verdünnte Lösungen ziemlich gut reproduzierbar ist, und dass seine Lage abhängt 1. von dem Farbstoffgehalt, 2. von dem Elektrolytgehalt, 3. von dem Alter und 4. von der Vorbehandlung des Sols.

---

[1]) Kolloidchem. Beiheft **16**, 1 (1922).

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass die doppelbrechende Lösung im Erlenmeyerkölbchen vorsichtig Grad um Grad erwärmt und jeweils zwischen Polarisator und Nikol auf Strömungsdoppelbrechung nach der Wirbelmethode geprüft wurde. Dieses Verfahren ist nicht sehr genau; es ist daher nur ein Temperaturintervall von 2 bis 3° angebbar, unterhalb dessen die Doppelbrechung noch deutlich sichtbar, oberhalb dessen sie verschwunden ist. Jedenfalls aber liess sich auch nach diesem primitiven Verfahren der allgemeine Gang der Beziehungen, die hier herrschen, genügend deutlich erkennen.

In den Lösungen, in denen man durch Erhitzen die Doppelbrechung zum Verschwinden gebracht hat, kehrt sie beim langsamen Abkühlen wieder, und zwar um so schneller und in um so geringerem Abstand vom Übergangspunkt, je grösser der Gehalt der Lösung an Farbstoff und Elektrolyt ist.

Ferner sei noch erwähnt, dass zweistündiges Erwärmen der Lösung auf eine Temperatur, die einige Grade unter dem Übergangspunkt liegt, die Doppelbrechung nicht zum Verschwinden bringt.

Das ganze Verhalten dieser Lösungen erinnert an das der kristallinischen Flüssigkeiten, bei denen gleichfalls oberhalb einer bestimmten Temperatur der anisotrope Zustand nicht existenzfähig ist. Aber wie bei der Sol-Gelumwandlung von Gelatinelösungen erfolgt der Übergang nicht in einem bestimmten Temperaturpunkt, sondern in einem schmalen Intervall, das eine kleine Verschiebung erlaubt, wenn man sich ihm von den beiden entgegengesetzten Seiten nähert.

Die Abhängigkeit des Übergangspunktes vom Farbstoffgehalt erhellt aus folgenden Zahlen; bei gleichem Elektrolytgehalt (100 Millimol *NaCl* im Liter) und 6 stündigem Stehen nach dem Elektrolytzusatz waren die Übergangspunkte, wie in Tabelle 10 angegeben.

Tabelle 10.
Einfluss des Farbstoffgehalts auf den Übergangspunkt.

Farbstoffgehalt in ‰	Übergangspunkt in Graden
0·25	50—52
0·50	55—57
1·0	66—68

Mit steigendem Farbstoffgehalt steigt der Übergangspunkt bei gleichen übrigen Verhältnissen. Die Abhängigkeit von der Elektrolyt-

konzentration geht aus folgender Tabelle hervor. Nach dem Zusatz des Chlorammons hatte man die Lösung 6 Stunden stehen gelassen.

Tabelle 11.
Einfluss von Farbstoffgehalt und Elektrolytkonzentration auf den Übergangspunkt.

Farbstoffgehalt in $^0/_{00}$	Übergangspunkte in Graden für NH_4Cl-Gehalte (Millimol im Liter) von				
	20	40	60	80	100
0·125	43—45	45—47	47—49	54—56	64—66
0·250	43—45	48—51	58—61	64—66	72—74
0·350	44—46	49—51	58—61	66—68	

Steigender Elektrolytgehalt bewirkt also ebenfalls ein Ansteigen des Übergangspunktes. Einwertige Kationen zeigen auch hier nur geringe Unterschiede in ihrer Wirkung, doch lässt sich sagen, dass im allgemeinen der Übergangspunkt für Lösungen von Kalium- oder Ammoniumsalzen etwas höher liegt als der für Lithium- und Natriumsalze, wie dies aus Tabelle 12 hervorgeht. Hier enthielt die Lösung 0·25$^0/_{00}$ Farbstoff, und man hatte 6 Stunden nach dem Elektrolytzusatz gewartet.

Tabelle 12.
Einfluss von *NaCl* und *KCl* auf den Übergangspunkt.

Elektrolyt	Übergangspunkte in Graden für Elektrolytgehalte (Millimol im Liter) von		
	20	40	100
NaCl	44—46	48—49	50—52
KCl	46—48	51—52	63—64

Ein Gehalt an zweiwertigen Kationen rückt den Übergangspunkt stark in die Höhe. So lagen sie für Lösungen von 0·5$^0/_{00}$ Farbstoff nach 18 stündiger Einwirkung eines *Ba*-Salzes, so wie es Tabelle 13 wiedergibt.

Nach längerem Stehen verschwindet in einer Lösung der zuletzt angegebenen Konzentration die Doppelbrechung auch beim Kochen nicht mehr.

Tabelle 13.

Einfluss von $BaCl_2$ auf den Übergangspunkt.

$BaCl_2$-Gehalt (Millimol in Liter)	Übergangspunkt in Graden
0·01	65
0·02	65
0·05	67—68
0·10	76—78
0·20	92—95
0·50	über 95

Ferner liegt der Übergangspunkt um so höher, je älter das Sol ist, gerechnet von dem Augenblick der Zugabe des Elektrolyten an. Hierfür seien die nachfolgenden Beispiele angeführt.

Tabelle 14.

Einfluss des Alterns auf den Übergangspunkt bei der Einwirkung von $LiCl$.
(Farbstoffgehalt 0·5 ‰.)

$LiCl$-Gehalt (Millimol im Liter)	Übergangspunkt in Graden, wenn nach dem Auftreten der Dbr. verstrichen sind:	
	90 Min.	48 Std.
40	40—42	52—54
60	45—46	54—55
80	46—48	59—61
100	51	59—61

Tabelle 15.

Einfluss des Alterns auf den Übergangspunkt bei der Einwirkung von KCl.
(Farbstoffgehalt 0·5 ‰.)

KCl-Gehalt (Millimol im Liter)	Übergangspunkt in Graden, wenn nach dem Auftreten der Dbr. verstrichen sind:	
	90 Min.	48 Std.
20	41—43	57—59
40	48—51	58—60
60	54—55	63—65
80	63—66	68—70
100	69—71	geflockt

Tabelle 16.

Einfluss des Alterns auf den Übergangspunkt bei der Einwirkung von $BaCl_2$.
($BaCl_2$-Gehalt 0·1 Millimol im Liter; Farbstoffgehalt 0·25 ‰.)

Zeit nach dem Elektrolytzusatz	Übergangspunkt in Grad
4 Tage	78—80
14 „	78—80
2 Monate	83—85
3 „	87—90

Aus den zuletzt angeführten Versuchsreihen ist auch zu erkennen, worauf schon oben hingewiesen worden ist, dass für ein Lithiumsalz die Werte niedriger liegen als beim Kalium- oder Ammoniumsalz.

Als vierten Einfluss, der für den Übergangspunkt wichtig ist, wurde oben die Vorbehandlung genannt. Wir verstehen darunter Einwirkungen mechanischer Art, starkes Schütteln und Rühren. Starkes Schütteln der doppelbrechenden Lösung mit Glasperlen setzt den Übergangspunkt herab. Z. B. zeigte eine Lösung von 1 ‰ Farbstoff und 20 Millimol $NaCl$ nach 3 stündigem Stehen ohne Schütteln einen Übergangspunkt von 50 bis 53°, nach 3 stündigem Stehen und 30 Minuten langem Schütteln einen von 45°. Deutlich wird der Einfluss des Schüttelns auch aus folgenden Versuchen, bei denen 50 ccm der Farbstofflösung verwandt wurden. Die Lösungen wurden in diesem Falle aus elektrolytfreien konzentrierten Farbstofflösungen durch Verdünnen gewonnen.

Tabelle 17.

Einfluss des Schüttelns auf den Übergangspunkt.

Farbstoffgehalt (in ‰)	Zustand der Lösung	
	vor dem Schütteln	nach 5 Min. langem Schütteln
0·025	Dbr.	Dbr. verschwindet
0·10	„	„
0·50	Überg.-Pkt. 63—65°	Überg.-Pkt. 43—45°

Über die Deutung dieser Erscheinungen lässt sich vielleicht folgendes sagen. In den doppelbrechenden Lösungen haben wir es wahrscheinlich mit kolloiden Lösungen zu tun, deren Teilchen zum Teil

unter Mitwirkung richtender molekularer Kräfte zu nichtkugeligen Gebilden koaguliert sind. Bei Steigerung der Temperatur gelangt man zu einem Punkt, wo die Intensität der Wärmebewegung grösser wird als diese ordnenden Kräfte, wo also die durch die gerichtete Koagulation entstandenen Gebilde zerfallen und die Doppelbrechung verschwindet. Durch das Schütteln werden diese Gebilde vielleicht schon teilweise gelockert oder zerstört, so dass nur noch eine geringere Steigerung der Intensität der Wärmebewegung notwendig ist, um sie ganz zu zertrümmern.

Fasst man das Auftreten der Doppelbrechung als eine gerichtete Koagulation auf, so kann man ihr Verschwinden beim Erwärmen als eine Peptisation durch Temperatursteigerung betrachten. Diese Peptisation gleicht nun durchaus anderen Peptisationsvorgängen. Man kann z. B. Flocken von negativen Mo_2O_5- und V_2O_5-Solen, die durch die Koagulation von Elektrolyten entstanden sind, durch blosses Auswaschen peptisieren[1]. Während hierzu bei Flocken, die sich durch die Einwirkung anorganischer einwertiger Kationen gebildet haben, unter vergleichbaren Versuchsbedingungen 2 bis 3 maliges Auswaschen genügt, gelingt es bei Flocken, die unter dem Einfluss von $Ca^{\cdot\cdot}$- und $Ba^{\cdot\cdot}$-Ionen entstanden sind, selbst bei 7 fachem Auswaschen nicht, mehr als einen Bruchteil zu peptisieren. Die mit den mehrwertigen Kationen erzeugten Flocken sind also dem Auswaschen gegenüber geradeso widerstandsfähig, wie die mit den gleichen Ionen erzeugten Benzopurpurinflocken dem Erwärmen gegenüber. Ja, selbst der Unterschied zwischen $Na^{\cdot}$-Ion einerseits, $K^{\cdot}$- und $NH_4^{\cdot}$-Ion andererseits macht sich bemerkbar; die mit $Na^{\cdot}$-Ion koagulierten Flocken von Mo_2O_5- und V_2O_5-Solen sind beim Auswaschen leichter peptisierbar als die mit $K^{\cdot}$- und $NH_4^{\cdot}$-Ion erzeugten. Sehr auffallend ist auch dieser Unterschied zwischen $Na^{\cdot}$- und $K^{\cdot}$-Ion bei den Flocken, die man aus Schwefelsolen nach Odén gewinnt: die mit $Na^{\cdot}$-Ion erzeugten sind durch Auswaschen glatt peptisierbar, die mit $K^{\cdot}$-Ion erzeugten nicht[2].

Im Anschluss an die Versuche über das Verschwinden der Doppelbrechung durch Temperaturerhöhung seien noch einige Versuche mitgeteilt über ihr Auftreten nach Elektrolytzusatz bei verschiedenen Temperaturen.

Die in einem früheren Abschnitt beschriebenen Verhältnisse galten für Zimmertemperatur. Versuche mit tieferen Temperaturen haben

[1]) Freundlich und Leonhardt, Kolloidchem. Beiheft 7, 172 (1915).
[2]) Odén, Der kolloide Schwefel. Nov. Act. Reg. Soc. Scint. Ups. IV, 3, Nr. 4, S. 175ff.

zu eindeutigen Ergebnissen nicht geführt. Bei 15° war der Verlauf noch ganz derselbe wie bei 20°, bei 10° aber war das Optimum bei 40 Millimol für einwertige Kationen, das bei 20° stets scharf hervortrat, meist undeutlich. Es war vielmehr nur eine Zunahme der Geschwindigkeit der gerichteten Koagulation von 60 bis 100 Millimol zu erkennen und auch diese nicht sehr scharf. Vielleicht ist dies so zu erklären, dass bei tieferen Temperaturen auch die ungerichtete Koagulation, die ja auf Grund der oben geäusserten Vermutung gleichzeitig vor sich geht, langsamer verläuft, so dass der Grund für das Zurückbleiben der gerichteten zwischen 60 und 100 Millimol wegfällt.

Bei 30° war der Verlauf wie bei 20°, nur war für 20 Millimol die Geschwindigkeit der gerichteten Koagulation erhöht (siehe Tabelle 18).

Tabelle 18.

Einfluss der Temperatur auf das Auftreten der Doppelbrechung in einer Benzopurpurinlösung.

(Elektrolyt NH_4Cl; Farbstoffgehalt 0·25 ‰; $t = 30°$.)

NH_4Cl-Gehalt (Millimol im Liter)	Zustand der Lösung nach Minuten		
	10	17	30
20	−	+	++
40	−	+	++
60	−	−	+ (schw.)
80	−	−	−
100	−	−	+

Bei 42° ergab sich folgendes Bild.

Tabelle 19.

Einfluss der Temperatur auf das Auftreten der Doppelbrechung in einer Benzopurpurinlösung.

(Elektrolyt $NaCl$; Farbstoffgehalt 0·25 ‰; $t = 42°$.)

$NaCl$-Gehalt (Millimol im Liter)	Zustand der Lösung nach Minuten					Zustand der Lösung nach 3 Std.
	5	10	20	30	60	
20	−	−	−	−	−	−
40	−	−	−	−	−	−
60	−	+	+	+	+	+
80	−	+	+	+	+	+
100	−	−	−	−	+	+

Bei den geringen Elektrolytkonzentrationen tritt überhaupt keine Doppelbrechung mehr auf, da 42° offenbar schon dem Übergangspunkt zu nahe liegt. Der befindet sich für Lösungen von dieser Konzentration bei etwa 46°. Für die höheren *NaCl*-Konzentrationen dagegen scheint die Geschwindigkeit der geordneten Koagulation erhöht zu sein (zwischen 60 und 80 Millimol). Bei 100 Millimol bleibt sie wieder merklich zurück.

Ultramikroskopisches Verhalten und einige andere Eigenschaften der doppelbrechenden Sole.

Die ultramikroskopische Untersuchung der doppelbrechenden Vanadinpentoxydsole und der konzentrierteren Benzopurpurinsole [1]) hat den Beweis erbracht, dass es sich bei ihnen um Sole mit stäbchenförmigen Teilchen handelt. Wir haben die stark verdünnten Lösungen, um die es sich in unseren Untersuchungen vorzugsweise dreht, ebenfalls im Spalt- und im Kardioidultramikroskop untersucht, wobei wir unser Augenmerk besonders darauf richteten, ob sich ein Unterschied zwischen doppelbrechenden und nichtdoppelbrechenden Lösungen nachweisen liess. Zu diesem Zwecke wurden die Sole kurz nach dem Zusatz des Elektrolyten in den Trog des Spaltultramikroskops gebracht und gleichzeitig das Auftreten der Doppelbrechung in einer auf dieselbe Weise hergestellten Vergleichlösung verfolgt. Allein in dem ultramikroskopischen Bild zeigten sich keine erkennbaren Unterschiede, wenn man von einer Zunahme des Tyndallkegels absieht. Auch im Kardioidultramikroskop, wo man von stärker konzentrierten Benzopurpurinsolen die Stäbchenform der grösseren Teilchen unmittelbar, das der kleineren durch das Funkeln und Aufblitzen beobachten kann, geben doppelbrechende und nichtdoppelbrechende Lösungen in starker Verdünnung dasselbe Bild. Irgendeine Zunahme der vereinzelten stäbchenförmigen Teilchen liess sich nicht nachweisen. Dies macht es wahrscheinlich, dass die Teilchen, von denen die Doppelbrechung herrührt, amikronisch sind, dass also die Produkte der geordneten Koagulation noch im amikronischen Gebiet liegen. Bekanntlich vertritt Weigert [2]) den Standpunkt, dass überhaupt Sole mit homogener Doppelbrechung, wie das V_2O_5-Sol u. a., nur entstehen, wenn sowohl die Teilchen amikronisch sind, wie auch die Abstände, in denen sie sich befinden. Das Ergebnis der ultramikroskopischen Untersuchung würde also bei den Benzopurpurinsolen hiermit im Einklang stehen.

---

[1]) Siehe Zocher, loc. cit., S. 119.
[2]) Loc. cit., S. 126.

Von den mannigfachen Versuchen, die angestellt wurden, um noch auf andere Weise einen Unterschied zwischen doppelbrechenden und nichtdoppelbrechenden Solen festzustellen, seien folgende erwähnt. Zocher hat darauf hingewiesen, dass in den doppelbrechenden Solen die Arme des dunklen Kreuzes bei dem Wirbelversuch nicht mit den Schwingungsrichtungen der Polarisatoren übereinstimmen, sondern dagegen verdreht erscheinen, und dass dies vielleicht mit der Grösse der in dem Sol enthaltenen Teilchen zusammenhängt. Es wurden deshalb gemeinsam mit Herrn Stapelfeldt in einem Apparat, der später in dessen Dissertation beschrieben werden soll, Messungen dieses Winkels bei Benzopurpurinlösungen von verschiedenem Farbstoff- und Elektrolytgehalt ausgeführt. Es ergab sich folgendes: In einem Konzentrationsbereich von 0·31 bis 2·5‰ der reinen Benzopurpurinlösung betrug der Winkel im Durchschnitt 20°. Es ist unter diesem Winkel derjenige gemeint, um den die mehr lotrechte Achse des Kreuzes von der streng senkrechten Lage abweicht. Für Lösungen verschiedenen $NaCl$-Gehaltes ergaben sich bei einer Farbstoffkonzentration von 0·25‰ nach zweistündigem Stehen folgende Werte:

$NaCl$-Gehalt:	20	40	60	80	100	Millimol im Liter
Winkel:	18	28	19	33	34	Grad.

Bei 60 Millimol war das Wirbelkreuz nur undeutlich zu beobachten. Es ist vielleicht wichtig, dass für 60 Millimol, wo die Geschwindigkeit der gerichteten Koagulation kleiner ist, auch der Verdrehungswinkel kleiner ist als in den benachbarten Gebieten.

Unverkennbar ist eine gewisse Beziehung zwischen den Werten des Übergangspunktes und der Zähigkeit der Sole. Diese wurde, wie in einer demnächst erscheinenden Untersuchung von Fräulein Schalek näher ausgeführt wird, in einem Apparat nach W. R. Hess[1]) bestimmt, mit dem man nicht bloss die Zähigkeit selbst misst, sondern auch die Abweichungen vom Poiseuilleschen Gesetz; aus diesen kann man auf die Verschiebungselastizität der Sole schliessen. Im allgemeinen lag der Übergangspunkt um so höher, je zäher und elastischer die Sole waren.

Es schien nicht ausgeschlossen, dass sich doppelbrechende Sole beim Färben anders verhalten als nichtdoppelbrechende, und es wurden deshalb einige Färbeversuche mit Baumwolle in solchen Lösungen ausgeführt. Um den Einfluss der Elektrolyte auszuschliessen, beschränkte man sich auf Farbstofflösungen, die infolge ihres höheren Farbstoffgehaltes von selbst doppelbrechend wurden. Die Farbstoffkonzentration nach der Adsorption wurde mit dem Kolorimeter und durch Titration mit Titanchlorid bestimmt. Es waren aber keine Unterschiede feststellbar. Ebensowenig ging aus diesen Versuchen ein Parallelismus zwischen Färbekraft und Übergangspunkt oder der Geschwindigkeit, mit der die Doppelbrechung auftritt, hervor.

Versuche mit Baumwollgelb.

Wir haben eine grosse Reihe substantiver Baumwollfarbstoffe von ähnlicher Konstitution wie das Benzopurpurin daraufhin geprüft, ob sich von ihnen auch doppelbrechende Sole gewinnen lassen. Aber nur einer von den untersuchten zeigte die Strömungsdoppelbrechung und zwar das Baumwollgelb GX der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik.

[1]) Siehe Rothlin, Biochem. Zeitschr. **98**, 34 (1919).

Dieser Farbstoff von der Formel

$$\begin{array}{l} OH \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad OH \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \\ C_6H_3{-}N_2C_6H_4\,.\,NH\,.\,CO\,.\,NH\,.\,C_6H_4\,.\,N_2\,.\,C_6H_3 \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \\ COONa \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad COONa \end{array}$$

bildet sehr zähe, fadenziehende Gallerten. Er wurde auf ähnliche Weise von der Hauptmenge des in dem technischen Produkt enthaltenen Elektrolyten befreit, wie das bei Benzopurpurin beschrieben worden ist. Ebenso wie bei diesem erhält man auch Lösungen mit Strömungsdoppelbrechung; diese verschwindet beim Erhitzen und kehrt beim Elektrolytzusatz wieder. Aber jene Farbstoffkonzentration, bei der sich beim Altern des Sols auch ohne Elektrolytzusatz Doppelbrechung wieder einstellt, liegt bedeutend tiefer als beim Benzopurpurin; und auch in sehr verdünnten Lösungen verläuft der Übergang in den optisch anisotropen Zustand bei Zusatz geringer Elektrolytmengen so rasch, dass die Unterschiede in der Geschwindigkeit der geordneten Koagulation bei verschiedenen Elektrolytkonzentrationen, wie sie beim Benzopurpurin deutlich hervortraten, hier nur undeutlich feststellbar waren. Offenbar hat der Farbstoff eine noch grössere Neigung zur gerichteten Koagulation als das Benzopurpurin. Immerhin zeigen sich Andeutungen, die auf ähnliche Verhältnisse wie bei diesem schliessen lassen (siehe Tabelle 20).

Tabelle 20.

Auftreten der Doppelbrechung in einer Baumwollgelblösung auf Zusatz von *NaCl*. (Farbstoffgehalt 0·075 ‰.)

NaCl-Gehalt (Millimol im Liter)	Zustand der Lösung nach Minuten		
	2	5	10
20	—	—	—
40	—	++	++
60	—	++	++
80	—	+ (schw.)	+ (schw.)
100	—	+ (schw.)	+ (schw.)

Unter dem Kardioidultramikroskop zeigen die Baumwollgelbgallerten ein Gewirr verschlungener Fäden, zwischen denen sich zahlreiche Teilchen in lebhafter Bewegung befinden; grössere Teilchen mit länglichen Beugungsbildern finden sich vereinzelt, zeigen aber meist nur schwache

Bewegung. Es wurde soweit vergeblich nach einem Zusammenhang zwischen der Konstitution der Farbstoffe und ihrer Fähigkeit, doppelbrechende Sole zu geben, gesucht.

Zusammenfassung.

1. Sole von Benzopurpurin, die man durch Erwärmen des Farbstoffes mit Wasser herstellt, werden beim Abkühlen doppelbrechend, wenn sie konzentriert genug sind. Unterhalb einer Farbstoffkonzentration von 0·35‰ kehrt die Doppelbrechung auch nach Wochen nicht wieder. In diesen verdünnten Lösungen kann man durch Elektrolytzusatz Doppelbrechung hervorrufen.

2. Es wurde das Auftreten der Doppelbrechung in verdünnten Benzopurpurinlösungen unter dem Einfluss verschiedener Elektrolyte verfolgt. Die Natur der Anionen erwies sich als von nur geringem Einfluss, entscheidend war die der Kationen. Wie bei einer Koagulation machte sich, und zwar der negativen Natur des Benzopurpurinsols entsprechend, die Wertigkeit stark geltend: anorganische einwertige Kationen (*Li*, *Na*, *K*, *Rb*, NH_4) zeigten bei einem 0·25‰ igen Sol ein Optimum der Wirkung bei etwa 40 Millimol im Liter, anorganische zweiwertige Kationen (*Mg*, *Sr*, *Ba*, *Cd*) eine solche bei 0·2 Millimol im Liter. Diese Konzentrationen liegen erheblich niedriger als die, bei denen die Trübung des Sols eintritt: etwa 110 Millimol für die einwertigen Kationen, etwa 1·0 Millimol für die zweiwertigen. Bei organischen einwertigen Kationen und dreiwertigen liegen Trübungspunkt und Optimum des Auftretens der Doppelbrechung so nahe, dass letzteres sich nicht sicher bestimmen lässt; ausserdem stört bei diesen Ionen ein starkes Verfärben der Lösung.

3. Verfolgt man das Auftreten der Doppelbrechung in Elektrolytkonzentrationen verschiedenen Gehalts, so findet man die merkwürdige Erscheinung, dass bei den anorganischen einwertigen Kationen ein Optimum bei 40 Millimol auftritt, während zwischen 60 und 80 Millimol ein Gebiet stark verminderter Wirksamkeit vorhanden ist. Bei den anorganischen zweiwertigen liegt ein solches Gebiet zwischen 0·3 und 0·7 Millimol. Der Tyndallkegel, den das Sol im Ultramikroskop zeigt, lässt kein ähnliches Verhalten erkennen. Er nimmt gleichmässig mit wachsender Elektrolytkonzentration an Stärke zu.

4. Kolloide, wie Gelatine und Albumin, können in einem bestimmten Konzentrationsbereich das Auftreten der Doppelbrechung verhindern, sie verhalten sich wie Schutzkolloide. Auf die Trübung

wirkt die Gelatine bei höheren Konzentrationen erst sensibilisierend, dann schützend.

5. In elektrolythaltigen, doppelbrechenden Solen verschwindet die Doppelbrechung beim Erwärmen. Man kann einen bestimmten Übergangspunkt feststellen: unterhalb dieses Temperaturpunktes bleibt die Doppelbrechung auch bei mehrstündigem Erhitzen erhalten, oberhalb verschwindet sie.

6. Die Höhe des Übergangspunktes hängt von der Natur und der Konzentration der anwesenden Elektrolyte, vom Alter des Sols und von seiner Vorbehandlung ab. Er liegt niedrig für $Li^{\cdot}$- und $Na^{\cdot}$-Ion, höher für $K^{\cdot}$- und $NH_4^{\cdot}$-Ion, erheblich höher für $Mg^{\cdot\cdot}$- und $Ba^{\cdot\cdot}$-Ion, und steigt stark an mit wachsender Konzentration der Elektrolyte und mit der Dauer der Zeit, die seit dem Zusatz des Elektrolyten verstrichen ist. Durch Schütteln mit Glasperlen wird der Übergangspunkt erniedrigt.

7. Das Verhalten beim Übergangspunkt kann als eine Peptisation aufgefasst werden; sie gleicht tatsächlich bezüglich des Einflusses der Natur und der Konzentration der Elektrolyte wie bezüglich des Alterns der Peptisation der Flocken von Mo_2O_5- und V_2O_5-Solen, bei denen man sie durch blosses Auswaschen bewirken kann.

8. Die unter 2. bis 7. geschilderten Tatsachen machen es wahrscheinlich, dass das Auftreten der Doppelbrechung in den Benzopurpurinsolen auf die Entstehung länglicher Teilchen zurückzuführen ist, die sich durch eine geordnete Koagulation bilden. Diese muss, wie namentlich das unter 3. beschriebene Verhalten lehrt, von der ungeordneten gewöhnlichen Koagulation unterschieden werden. Das dort erwähnte Optimum des Auftretens der Doppelbrechung lässt sich wahrscheinlich darauf zurückführen, dass bei höherer Elektrolytkonzentration die geordnete Koagulation gegenüber der ungeordneten zurückbleibt.

9. Konzentrierte Benzopurpurinsole lassen im Ultramikroskop längliche Teilchen und ein starkes Funkeln erkennen. In verdünnten Solen, wie sie hier für die Entstehung der Doppelbrechung unter Elektrolytzusatz untersucht worden sind, kann man im Ultramikroskop Unterschiede zwischen doppelbrechenden und nichtdoppelbrechenden Lösungen nicht feststellen. Man sieht nur, wie schon erwähnt, dass der Tyndallkegel gleichmässig mit wachsender Elektrolytkonzentration an Stärke zunimmt. In den doppelbrechenden Solen muss man also amikronische Teilchen annehmen, die durch eine geordnete Koagulation aus amikronischen Primärteilchen entstanden sind; vermutlich handelt

es sich um Schwärme solcher amikronischer Teilchen, bei denen die Abstände der Teilchen voneinander auch amikronisch sind. Es stände dies im Einklang mit der von Weigert vertretenen Auffassung, dass für die Doppelbrechung in Solen namentlich amikronische Teilchen in amikronischen Abständen verantwortlich zu machen sind.

10. Unter den bisher untersuchten substantiven Farbstoffen gibt Baumwollgelb unter ähnlichen Bedingungen Doppelbrechung wie Benzopurpurin, nur ist die Neigung zur geordneten Koagulation grösser, die Vorgänge verlaufen daher schneller, so dass sie nicht so leicht in ihren Einzelheiten zu erkennen sind. Es wurde aber dennoch das unter 3. geschilderte eigentümliche Optimum der Doppelbrechung bei einem gewissen Elektrolytgehalt beobachtet.

Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie
und Elektrochemie.

Piezochemische Studien. XIX.

Die experimentelle Bestimmung der fiktiven Volumänderung im Lösungsgleichgewicht.

Von

Ernst Cohen und A. L. Th. Moesveld.

(Eingegangen am 3. 4. 23.)

Einleitung.

Die fiktive Volumänderung einer bei T^0 und 1 Atm. Druck gesättigten Lösung eines beliebigen Stoffes in einem beliebigen Lösungsmittel definieren wir als die Volumänderung, welche eintritt, falls man in einer unbegrenzt grossen Menge einer derartigen gesättigten Lösung ein Mol (bzw. ein Gramm) des betreffenden Stoffes auflöst. Auch der Name theoretische oder letzte Volumänderung könnte man dieser Grösse beilegen in Analogie mit der Nomenklatur für die Wärmetönung, welche diesen Lösungsakt begleitet[1]).

Es ist diese fiktive Volumänderung, welche in der Piezochemie der Lösungen eine wichtige Rolle spielt.

Bereits vor einigen Jahren haben wir bei unseren piezochemischen Untersuchungen zwei Methoden angegeben, eine volumetrische[2]) sowie eine elektrische[3]), welche uns instand setzen, diese Volumänderung auf experimentellem Wege genau zu ermitteln.

Zwei neue Verfahren, ein volumetrisches sowie ein elektrisches sollen nachstehend beschrieben und auf ihre Genauigkeit geprüft werden.

---

[1]) Ernst Cohen und H. R. Bruins, Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 43 (1919).

[2]) Ernst Cohen und A. L. Th. Moesveld, Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 385 (1919), speziell §§ 65 ff.

[3]) Ernst Cohen, C. W G. Hetterschij und A. L. Th. Moesveld, Zeitschr. f. physik. Chemie **94**, 210 (1920).

Volumetrische Methoden.

Erstes Verfahren.

1. Während Bakhuis Roozeboom[1]) ein graphisches Verfahren beschrieben hat zur Darstellung der fiktiven Volumänderung beim Lösungsvorgang, wurde in unserer Abhandlung[2]) Piezochemische Studien XV. dafür folgende Gleichung abgeleitet:

$$\Delta v = v_{c_1} + (1 - c_1)\left(\frac{dv_c}{dc}\right)_{c=c_1} - v_s. \quad (1)$$

Hierin ist Δv die fiktive Volumänderung (pro Gramm) bei der Versuchstemperatur und 1 Atm. Druck, v_{c_1} das spezifische Volum der Lösung, deren Sättigungskonzentration c_1 sei [d. h. es ist neben c_1 Gramm gelöste Substanz $(1 - c_1)$ Gramm des Lösungsmittels vorhanden], während v_s das spezifische Volumen der gelösten Substanz darstellt. Die Bestimmung dieser Grössen sowie die des Wertes von $\left(\frac{dv_c}{dc}\right)_{c=c_1}$ liefert uns den gesuchten Wert für Δv. Zur Ermittlung von $\left(\frac{dv_c}{dc}\right)_{c=c_1}$ sind die spezifischen Volumina von Lösungen möglichst weit auseinander liegender Konzentrationen zu bestimmen.

2. Wir haben die Gleichung (1) seinerzeit verwendet in dem Fall, wo es sich darum handelte, Δv zu ermitteln für eine bei 30·00° C. gesättigte Lösung von Metadinitrobenzol in Äthylacetat gelegentlich der experimentellen Prüfung des Braunschen Gesetzes. Indem wir, was die Technik der Bestimmungen betrifft, auf die genannte Abhandlung hinweisen, geben wir hier die Werte, die für die verschiedenen Grössen unserer Gleichung (1) gefunden wurden: ($T = 30{\cdot}00°$ C.)

$$v_{c_1} = 0{\cdot}96978; \quad c_1 = 0{\cdot}3443;$$

$$\left(\frac{dv_c}{dc}\right)_{c=c_1} = -0{\cdot}43749; \; v_s = 0{\cdot}63872;$$

$$\Delta v = \mathbf{0{\cdot}0442} \frac{\text{ccm}}{\text{g}}.$$

3. In der genannten Abhandlung wurde ausserdem ein anderes Verfahren zur Δv-Bestimmung kurz angedeutet. Beim ersten Anblick macht dasselbe den Eindruck, kürzer zu sein und mehr direkt als das oben erörterte. Es fusst auf der Messung der Volumänderung, welche

[1]) Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre, Braunschweig 1904, 2. Bd., S. 401, 405.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 385 (1919), speziell §§ 65 auf S. 436ff.

eintritt, falls aus einer übersättigten Lösung bekannter Konzentration der überschüssige gelöste Stoff bei der Sättigungstemperatur auskristallisiert. Es ist hierbei indes zu beachten, dass man in dieser Weise vorgehend tatsächlich eine Grösse $\Delta_1 v$ bestimmt, welche nur dann gleich Δv ist, falls das spezifische Volumen der Lösung eine lineare Funktion der Konzentration ist.

In unserer oben genannten Abhandlung wurde für $\Delta_1 v$ folgender Ausdruck abgeleitet:

$$\Delta_1 v = v_{c_1} + (1 - c_1)\frac{v_{c_2} - v_{c_1}}{c_2 - c_1} - v_s. \tag{2}$$

Für zwei übersättigte Lösungen wurde $\Delta_1 v$ dann gemessen und wir wiesen experimentell nach, dass $\Delta_1 v$ und Δv nicht identisch sind. Zwar betonten wir, dass es möglich ist, aus $\Delta_1 v$-Bestimmungen an Lösungen, die in verschiedenem Grade übersättigt sind, den Wert von Δv mittels einer Extrapolation abzuleiten, aber es wurde die Aufmerksamkeit darauf gelenkt, dass je mehr sich $\Delta_1 v$ dem Werte von Δv nähert, die Übersättigung eine geringere und dementsprechend die gemessene Volumänderung geringer und somit relativ ungenauer werden muss.

Zweites Verfahren.

4. Wir wollen nunmehr im folgenden ein Verfahren entwickeln, das uns instand setzt, aus dem direkt gemessenen Wert von $\Delta_1 v$ denjenigen von Δv zu ermitteln. Dabei werden wir ausschliesslich solche Grössen verwenden, welche sich genau feststellen lassen, während es nicht mehr nötig sein wird, v_s zu bestimmen. Indes wird der so gefundene Wert von Δv sich benutzen lassen zur Feststellung von v_s.

Zunächst bemerken wir, dass sich das spezifische Volumen von Lösungen verschiedener Konzentration darstellen lässt mittels der Gleichung:

$$v_c = \alpha + \beta c + \gamma c^2 \ldots$$

In dem von uns früher untersuchten Fall[1] (Metadinitrobenzol in Äthylacetat) war die betreffende Gleichung eine quadratische, aber auch für andere Funktionen bleiben die untenstehenden Ausführungen gültig.

Für zwei Konzentrationen c_1 und c_2 gilt also:

$$v_{c_1} = \alpha + \beta c_1 + \gamma c_1^2, \tag{3}$$

$$v_{c_2} = \alpha + \beta c_2 + \gamma c_2^2. \tag{4}$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 385 (1919).

Aus (3) und (4) ergibt sich:

$$\left(\frac{dv}{dc}\right)_{c=c_1} = \beta + 2\gamma c_1 \quad (5)$$

bzw.

$$\left(\frac{dv_c}{dc}\right)_{c=c_2} = \beta + 2\gamma c_2. \quad (6)$$

Substituieren wir diese Werte von v_{c_1} und v_{c_2}, bzw. von

$$\left(\frac{dv_c}{dc}\right)_{c=c_1} \text{ und } \left(\frac{dv_c}{dc}\right)_{c=c_2}$$

in (1) und (2), so finden wir:

$$\varDelta v = \alpha + \beta + \gamma(2c_1 - c_1^2) - v_s, \quad (7)$$

$$\varDelta_1 v = \alpha + \beta + \gamma(c_1 + c_2 - c_1 c_2) - v_s. \quad (8)$$

Im Vorübergehen sei bemerkt, dass, falls $c_1 = c_2$, selbstverständlich (8) in (7) übergeht.

Wir finden somit:

$$\varDelta_1 v - \varDelta v = \gamma(1 - c_1)(c_2 - c_1), \quad (9)$$

d. h. die Differenz zwischen der direkt gemessenen Volumänderung $\varDelta_1 v$ und der fiktiven ($\varDelta v$) ist eine lineare Funktion der Übersättigung ($c_2 - c_1$).

5. Schreiben wir unsere Gleichung (9) in der Form:

$$\varDelta v = \varDelta_1 v - \gamma(1 - c_1)(c_2 - c_1), \quad (10)$$

so ergibt sich, dass die fiktive Volumänderung sich berechnen lässt aus dem gemessenen Wert von $\varDelta_1 v$, der Übersättigungskonzentration c_2 und der Sättigungskonzentration c_1 nebst dem Koeffizienten (γ) von c^2 in der Gleichung, die die spezifischen Volumina von Lösungen verschiedener Konzentration als Funktion der Konzentration darstellt. Der grosse Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, dass man den Wert von $\varDelta_1 v$ (innerhalb gewisser Grenzen) nach eigner Wahl vergrössern kann, indem man möglichst stark übersättigte Lösungen untersucht. Ausserdem aber ermittelt man die Funktion (v_c, c), welche zur Bestimmung von γ benutzt wird, am liebsten mittels möglichst stark übersättigter Lösungen. Auch wird hier gerade in diesem Falle der Wert von $c_2 - c_1$ in Gleichung (10) so gross möglich.

6. Wir wollen nunmehr unsere Gleichung (10) auf die zwei übersättigten Lösungen A und B des Metadinitrobenzols in Äthylacetat anwenden, die früher[1]) zur Untersuchung gelangten (vgl. die genannte Abhandlung, S. 447, Tabelle 9).

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 385 (1919).

Für Lösung A gilt:

$$c_2 = 0{\cdot}4321; \quad c_1 = 0{\cdot}3443 \text{ (S. 448)};$$
$$\gamma = 0{\cdot}03808 \text{ [Gleichung (4) auf S. 447]}.$$

Ferner ist:

$$\Delta_1 v = 0{\cdot}0460 \text{ (S. 451)},$$

so dass:

$$\Delta v = 0{\cdot}0460 - 0{\cdot}0022 = \mathbf{0{\cdot}0438} \frac{\text{ccm}}{\text{g}}.$$

Für Lösung B ist:

$$c_2 = 0{\cdot}3914; \quad c_1 = 0{\cdot}3443; \quad \gamma = 0{\cdot}03808; \quad \Delta_1 v = 0{\cdot}0446.$$

Also:

$$\Delta v = 0{\cdot}0446 - 0{\cdot}0012 = \mathbf{0{\cdot}0434} \frac{\text{ccm}}{\text{g}},$$

während wir nach Gleichung (1) finden:

$$\Delta v = 0{\cdot}04420 \frac{\text{ccm}}{\text{g}}.$$

7. Die Art und Weise, in der sich nach diesem Verfahren das spezifische Volumen der festen Substanz bestimmen lässt, welche indes im Zusammenhang mit der Menge auskristallisierter Substanz bei weitem nicht so genau ist, als das auf S. 451 unserer genannten Abhandlung beschriebene Verfahren [vgl. oben unsere Gleichung (1)], liegt nunmehr auf der Hand. Es lässt sich ja aus dem Gesamtvolumen von Lösung und gelöstem Stoff nach dem Kristallisieren der übersättigten Lösung das Volumen der gelösten Substanz durch Subtraktion des Volumens der zurückbleibenden gesättigten Lösung finden.

Das Gewicht der gelösten Substanz, das diesem Volumen entspricht, findet man aus der Konzentration der Lösung vor und nach dem Kristallisieren.

Es lässt sich aber auch ohne weiteres die Gleichung (8) zur Berechnung von v_s verwenden. Man findet dann:

$$v_s = \alpha + \beta + \gamma (c_1 + c_2 - c_1 c_2) - \Delta_1 v. \qquad (11)$$

8. Wenden wir diese Gleichung an zur Berechnung des spezifischen Volumens des festen Metadinitrobenzols (bei 30·00° C.) unter Verwendung der Daten aus unserer genannten Abhandlung, welche oben bereits teilweise benutzt wurden, so findet man mittels der für Lösung A geltenden Daten:

$$\alpha = 1{\cdot}12493; \quad \beta = -0{\cdot}46371; \quad \gamma = 0{\cdot}03808;$$
$$c_1 = 0{\cdot}3443; \quad c_2 = 0{\cdot}4321; \quad \Delta_1 v = 0{\cdot}0460;$$
$$v_s = \mathbf{0{\cdot}6391}.$$

Mittels der Daten, welche sich auf Lösung B beziehen:

$$c_2 = 0{\cdot}3914, \quad \Delta_1 v = 0{\cdot}0446,$$

$$v_s = \mathbf{0{\cdot}6395},$$

während die genauere Methode (vgl. oben § 2) ergab:

$$v_s = \mathbf{0{\cdot}63872}.$$

Weitere Beispiele werden wir demnächst in einer speziellen Abhandlung näher erörtern.

Elektrische Methoden.

Erstes Verfahren.

9. Dieses, wie auch das weiter unten zu beschreibende, zweite elektrische Verfahren lässt sich nur anwenden in Fällen, in denen es die Δv-Bestimmung bei Elektrolytlösungen gilt. Es handle sich z. B. um die Ermittlung der fiktiven Volumänderung bei T^0 und 1 Atm. Druck in der wässerigen Lösung des Elektrolyten KA; hierin deutet K das Kation, A das Anion an.

Wir konstruieren nunmehr zwei umkehrbare, galvanische Ketten, die nach folgendem Schema gebaut sind:

Elektrode, umkehrbar in bezug auf das Kation K	Lösung von KA, gesättigt bei T^0 und 1 Atm. Druck mit Bodenkörper	Elektrode, umkehrbar in bezug auf das Anion A	(α-Kette)

und:

Elektrode, umkehrbar in bezug auf das Kation K	Lösung von KA, gesättigt bei T^0 und 1 Atm. Druck ohne Bodenkörper	Elektrode, umkehrbar in bezug auf das Anion A	(β-Kette).

Nun gilt für unsere α-Kette[1]):

$$-\left[\left(\frac{\partial E}{\partial \pi}\right)_{T \cdot e}\right]_\alpha = \left[\left(\frac{\partial v}{\partial e}\right)_{T \cdot \pi}\right]_\alpha. \qquad (12)$$

Hierin ist E die EK der Kette, π der Druck, unter welchem die Kette arbeitet, $\left(\frac{\partial v}{\partial e}\right)_{T \cdot \pi}$ die Volumänderung, welche eintritt, falls wir bei konstanter Temperatur und konstantem Druck die Elektrizitätsmenge Eins durch die Kette schicken.

[1]) Vgl. Piezochemische Studien I., Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 1 (1909); daselbst § 2.

Für unsere β-Kette gilt:

$$-\left[\left(\frac{\partial E}{\partial \pi}\right)_{T \cdot e}\right]_\beta = \left[\left(\frac{\partial v}{\partial e}\right)_{T \cdot \pi}\right]_\beta. \quad (13)$$

Aus (12) und (13) finden wir:

$$\left[\left(\frac{\partial E}{\partial \pi}\right)_{T \cdot e}\right]_\alpha - \left[\left(\frac{\partial E}{\partial \pi}\right)_{T \cdot e}\right]_\beta = -\left[\left(\frac{\partial v}{\partial e}\right)_{T \cdot \pi}\right]_\alpha + \left[\left(\frac{\partial v}{\partial e}\right)_{T \cdot \pi}\right]_\beta. \quad (14)$$

10. Die physikalisch-chemische Bedeutung des rechts vom Gleichheitszeichen stehenden Teiles unserer Gleichung (14) ergibt sich aus der Betrachtung des Reaktionsmechanismus der beiden Ketten, wenn wir bei der Sättigungstemperatur T die Elektrizitätsmenge Eins (96494 Coulombs) durch dieselbe schicken. Beispielsweise handle es sich um die Bestimmung von Δv im Falle des Thallosulfats bei 30·00° C.

Die α-Kette ist dann folgenderweise zusammengesetzt:

Tl-Amalgam 50 Gewichtsprozent [1])	Bei 30·00° und 1 Atm. Druck gesättige Lösung von Tl_2SO_4 mit Bodenkörper	$Hg . Hg_2SO_4$	(α-Kette)

Die β-Kette:

Tl-Amalgam 50 Gewichtsprozent	Bei 30·00° und 1 Atm. Druck gesättigte Lösung von Tl_2SO_4 ohne Bodenkörper	$Hg . Hg_2SO_4$	(β-Kette).

Schaltet man beide Ketten gegeneinander und lässt bei T^0 (der Sättigungstemperatur) 2 · 96494 Coulombs durchgehen, so spielen sich folgende Vorgänge ab:

In der β-Kette:

1. Dem Amalgam werden 2 Grammäquivalente *Tl* entzogen. Volumänderung v_1.
2. Es bildet sich ein Mol Tl_2SO_4. Volumänderung v_2.
3. 1 Mol Hg_2SO_4 zersetzt sich. Volumänderung v_3.
4. 1 Mol Tl_2SO_4 löst sich in der bei T^0 gesättigten Lösung. Volumänderung Δv.

---

[1]) Weshalb hier ein 50 gewichtsprozentiges Amalgam benutzt wurde, wird in der nachstehenden Abhandlung auseinandergesetzt.

In der α-Kette:

1a. Dem Amalgam werden 2 Grammäquivalente Tl zugeführt. Volumänderung $-v_1$.

2a. 1 Mol Tl_2SO_4 zersetzt sich. Volumänderung $-v_2$.

3a. 1 Mol Hg_2SO_4 bildet sich. Volumänderung $-v_3$.

4a. 1 Mol Tl_2SO_4 wird der bei $T_0°$ gesättigten Lösung entzogen. Volumänderung $-\Delta v$.

5. 1 Mol Tl_2SO_4 löst sich in der bei $T°$ gesättigten Lösung. Volumänderung Δv.

Somit stellt

$$-\left[\left(\frac{\partial v}{\partial e}\right)_{T\cdot\pi}\right]_\alpha + \left[\left(\frac{\partial v}{\partial e}\right)_{T\cdot\pi}\right]_\beta$$

in Gleichung (14) nichts anderes dar, als die gesuchte fiktive Volumänderung Δv, bezogen auf 1 Mol in Lösung getretener Substanz und die Differenz der Druckkoeffizienten

$$\left[\left(\frac{\partial E}{\partial \pi}\right)_{T\cdot e}\right]_\alpha - \left[\left(\frac{\partial E}{\partial \pi}\right)_{T\cdot e}\right]_\beta = \Delta v. \qquad (15)$$

11. Diese Gleichung wurde bereits früher von Ernst Cohen, Hetterschij und Moesveld[1]) benutzt zur Feststellung des Wertes von Δv der bei 30·00° C. gesättigten CdJ_2-Lösung, während damals Δv auch auf volumetrischem Wege nach dem oben (§ 1) genannten Verfahren ermittelt wurde.

So wurde beim Kadmiumjodid gefunden: Auf elektrischem Wege

$$\Delta v = +\,\mathbf{0{\cdot}0194}\ \frac{\text{ccm}}{\text{g}}.$$

Nach dem volumetrischen Verfahren

$$\Delta v = +\,\mathbf{0{\cdot}0191}\ \frac{\text{ccm}}{\text{g}}.$$

12. Auch bei der Untersuchung, in der nachstehenden Abhandlung beschrieben, kam das hier erörterte Verfahren zur Verwendung und zwar zur Bestimmung von Δv einer bei 30·00° C. gesättigten Lösung des Thallosulfats. Es wurde gefunden:

$$\left[\left(\frac{\partial E}{\partial \pi}\right)_{T\cdot e}\right]_\alpha = 0; \quad \left[\left(\frac{\partial E}{\partial \pi}\right)_{T\cdot e}\right]_\beta = +\,0{\cdot}00001301\ \frac{\text{Volt}}{\text{Atm.}}.$$

somit[2])

$$\Delta v = \frac{-\,0{\cdot}00001301\cdot 2\cdot 96494}{0{\cdot}1013\cdot 504{\cdot}06} = -\,\mathbf{0{\cdot}0492}\ \frac{\text{ccm}}{\text{g}}.$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **94**, 210 (1920).

[2]) 1 Liter-Atm. = 101·3 Volt-Coulomb; Molekulargewicht des Tl_2SO_4 = 504·06.

Wir werden alsbald Gelegenheit haben, dieses Ergebnis mittels des

Zweiten Verfahrens

zu kontrollieren.

13. Dieses lässt sich aus unserer Gleichung (15) abeiten.

Zwischen den Druckkoeffizienten der α- und β-Kette besteht folgende Beziehung:

$$\left[\left(\frac{\partial E}{\partial \pi}\right)_{T\cdot c}\right]_\alpha = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial \pi}\right)_{T\cdot c}\right]_\beta + \left(\frac{\partial E}{\partial c}\right)_{\pi\cdot T} \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial \pi}\right)_T. \tag{16}$$

Setzen wir diesen Wert von

$$\left[\left(\frac{\partial E}{\partial \pi}\right)_{T\cdot c}\right]_\alpha$$

in Gleichung (15) ein, so finden wir:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial c}\right)_{\pi\cdot T} \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial \pi}\right)_T = \Delta v. \tag{17}$$

Demnach lässt sich Δv feststellen, indem man den Konzentrationskoeffizienten der EK von Ketten mit Lösungen verschiedener Konzentration sowie den Druckkoeffizienten der Löslichkeit des sich in den Ketten befindlichen Elektrolyten ermittelt.

14. Wenden wir dieses Verfahren an zur Bestimmung von Δv der bei 30·00° C. gesättigten Lösung des Thallosulfats, so können wir den Wert von $\left(\frac{\partial E}{\partial c}\right)_{\pi\cdot T}$ der nachstehenden Abhandlung entnehmen, während $\left(\frac{\partial c}{\partial \pi}\right)_T$ sich aus der Arbeit von Ernst Cohen, Peereboom Voller und Moesveld[1]) ergibt.

Es wurde gefunden:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial c}\right)_{1\,\text{Atm.}\,30\cdot00^\circ} = -\,0\cdot00384\ \frac{\text{Volt}}{\text{Proz.}};$$

$$\left(\frac{\partial c}{\partial \pi}\right)_{30\cdot00^\circ} = 0\cdot003377\ \frac{\text{Proz.}}{\text{Atm.}}.$$

Somit, da 1 Liter-Atm. = 101·3 Volt-Coulomb, und das Molekulargewicht des $Tl_2SO_4 = 504{\cdot}06$ ist

$$\Delta v = \frac{-\,0\cdot00384 \cdot 0\cdot003377 \cdot 2 \cdot 96494}{0\cdot1013 \cdot 504\cdot06} = -\,\mathbf{0\cdot0490}\ \frac{\text{ccm}}{\text{g}}$$

in guter Übereinstimmung mit dem oben (§ 12) nach dem ersten elektrischen Verfahren ermittelten Wert.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **104**, 323 (1923).

Zusammenfassung.

Es wurden vier Methoden zur experimentellen Bestimmung der fiktiven Volumänderung im Lösungsgleichgewicht beschrieben. Während zwei von diesen (eine volumetrische sowie eine elektrische) bereits früher von uns erörtert und angewendet wurden, sind die beiden andern (ein volumetrisches und ein elektrisches Verfahren) als neu zu bezeichnen. An Beispielen wurde die Brauchbarkeit der Methoden nachgewiesen und ihre Genauigkeit geprüft.

Utrecht, van't Hoff-Laboratorium.
März 1923.

Piezochemische Studien. XX.

Experimentelle Prüfung des Braunschen Gesetzes auf elektrischem Wege. II.

Von

Ernst Cohen, Fusao Ishikawa und A. L. Th. Moesveld.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 3. 4. 23.)

Einleitung.

In der Abhandlung Piezochemische Studien XVI. wurde eine Prüfung des Braunschen Gesetzes auf elektrischem Wege beschrieben[1]). Bekanntlich lässt sich dieses Gesetz durch folgende Gleichung zum Ausdruck bringen:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial \pi}\right)_T : \left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_\pi = -T\frac{\Delta v}{Q}\,. \qquad (1)$$

Hierin ist T die absolute Versuchstemperatur, $\left(\frac{\partial c}{\partial \pi}\right)_T$ der Druckkoeffizient der Löslichkeit des untersuchten Stoffes bei konstanter Temperatur und dem Drucke π, $\left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_\pi$ der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit bei konstantem Drucke und T°, Δv die fiktive Volumänderung, die den Lösungsakt eines Mols (bzw. Grammes) des gelösten Stoffes in einer unendlich grossen Menge des Lösungsmittels (bei der Temperatur T° und 1 Atm. Druck) begleitet, während Q die diesem Vorgange entsprechende Wärmetönung (fiktive Lösungswärme mit entgegengesetztem Vorzeichen) darstellt.

---

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **94**, 210 (1920).

In der genannten Untersuchung wurden für den Fall der bei 30·00° C. gesättigten, wässerigen Lösung des CdJ_2 $\left(\frac{\partial c}{\partial \pi}\right)_T$ und Q auf elektrischem Wege ermittelt, Δv nach einem volumetrischen Verfahren, $\left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_\pi$ mittels direkter Löslichkeitsbestimmungen bei verschiedenen Temperaturen.

Die nachstehende Arbeit befasst sich mit der Prüfung des Gesetzes an der bei 30·00° C. gesättigten, wässerigen Lösung des Thallosulfats; es wurde dabei Δv nach einem neuen, elektrischen Verfahren ermittelt, $\left(\frac{\partial c}{\partial \pi}\right)_T$ durch den direkten Versuch, Q auf elektrischem Wege, $\left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_\pi$ mittels direkter Löslichkeitsbestimmungen.

Theoretisches.

A. Die Bestimmung von $\left(\frac{\partial c}{\partial \pi}\right)_T$.

1. Zur Bestimmung dieses Wertes benutzten wir das vor kurzem von Ernst Cohen, Peereboom Voller und Moesveld[1]) beschriebene direkte Verfahren zur Löslichkeitsbestimmung bei hohem Druck.

B. Die Bestimmung von $\left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_\pi$.

2. Die Löslichkeit des Thallosulfats in Wasser bei verschiedenen Temperaturen (0—100°) ist mit grosser Sorgfalt von Berkeley[2]) untersucht worden. Wir haben seine Versuche bei einigen Temperaturen wiederholt und innerhalb 0·03% die nämlichen Zahlenwerte erhalten. Auf die Darstellung der Ergebnisse mittels einer logarithmischen Gleichung kommen wir weiter unten zurück.

C. Die Bestimmung von Δv.

3. Diese wurde nach dem von Ernst Cohen und Moesveld in vorstehender Abhandlung beschriebenen, zweiten elektrischen Verfahren ermittelt, indem in der dort aufgestellten Gleichung (17)

$$\Delta v = \left(\frac{\partial E}{\partial c}\right)_{\pi \cdot T} \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial \pi}\right)_T \qquad (2)$$

die beiden Terme des zweiten Gliedes auf experimentellem Wege bestimmt wurden.

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **104**, 323 (1923).

2) Philosophical Transactions Royal Soc. London **203**, 211 (1904).

Eine Kontrolle dieses Wertes ergibt sich durch Anwendung der Gleichung (15) der genannten Abhandlung:

$$\Delta v = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial \pi}\right)_{T \cdot c}\right]_\alpha - \left[\left(\frac{\partial E}{\partial \pi}\right)_{T \cdot c}\right]_\beta. \qquad (3)$$

D. Die Bestimmung von Q.

4. Diese wurde nach den früher von Ernst Cohen und H. R. Bruins[1]) beschriebenen elektrischen Methoden ausgeführt, also durch Berechnung von Q mittels der Gleichungen:

$$(Q)_T = T\left[\left(\frac{dE}{dT}\right)_\alpha - \left(\frac{dE}{dT}\right)_\beta\right] \qquad (4)$$

bzw.

$$Q_T = T\left(\frac{\partial E}{\partial c}\right)_T \frac{dc}{dT}. \qquad (5)$$

Experimentelles.

1. Die benutzten Materialien.

a) Wasser.

5. Das verwendete Wasser war solches, wie es zu Leitfähigkeitsmessungen benutzt wird. Es war aus einem grösseren Jenakolben durch einen Silberkühler sorgfältigst destilliert worden.

b) Quecksilber.

6. Dieses wurde nach vorheriger chemischer Reinigung nach dem von Hulett[2]) beschriebenen Verfahren zweimal destilliert.

c) Thallosulfat.

7. Das Salz haben wir uns selbst hergestellt. Reines Thallium (Kahlbaum-Berlin) wurde in einer grösseren Platinschale in 50%iger reiner Schwefelsäure gelöst. Das so erhaltene Salz wurde mehrmals aus Wasser umkristallisiert, sodann in Wasser gelöst. Diese Lösung unterwarfen wir zwischen Platinelektroden der Elektrolyse, nachdem dieselbe mit reiner Schwefelsäure stark angesäuert war. Es kamen dabei Stromstärken bis 20 Ampere, die von einer Dynamomaschine geliefert wurden, zur Verwendung. Das gebildete schwammige Thallium wurde in reinster Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und der Kristallisation überlassen. Das Salz wurde schliesslich bei etwa 160° getrocknet.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 43 (1918).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 611 (1900).

d) Thalliumamalgam.

8. Das zur Darstellung desselben verwendete Thallium war bei der unter c) beschriebenen Elektrolyse einer Thallosulfatlösung als schwammiges Material gewonnen. Es wurde stets unter verdünnter Schwefelsäure aufbewahrt. Da grössere Mengen eines 50 gewichtsprozentigen Thalliumamalgams bei unserer Untersuchung zur Verwendung kamen, benutzten wir zur Herstellung eines völlig oxydfreien Materials das von Hulett und de Lury[1]) beschriebene Verfahren in der Art und Weise, wie es von Ernst Cohen und Bruins[2]) verwendet wurde.

In das in der betreffenden Abhandlung in Fig. 2 gezeichnete Becherglas gaben wir eine gewogene Menge reinsten Quecksilbers, dem wir gewogene (im Achatmörser schnellstens abgepresste) Mengen unseres schwammigen Thalliums zusetzten. Die dem Thallium noch anhaftende kleine Menge Thalliumsulfat schadet dabei nicht. Etwaig vorhandenes Oxyd wird sofort von dem elektrisch entwickelten Wasserstoff reduziert. Hat sich das Thallium völlig in dem Quecksilber aufgelöst, so ersetzt man die Flüssigkeit in dem Becherglase durch reinstes destilliertes Wasser und belässt das Amalgam (unter Strom) in dem Apparat, bis man es zur Herstellung der später zu beschreibenden Elemente verwendet.

e) Merkurosulfat.

9. Dieses wurde hergestellt nach dem Verfahren, welches wir früher ausführlich beschrieben haben[3]).

2. Die Bestimmung von $\left(\frac{\partial c}{\partial \pi}\right)_T$.

10. Das früher[4]) beschriebene, direkte Verfahren der Löslichkeitsbestimmung von Thallosulfat (bei 30·00°) und verschiedenen Drucken lieferte uns die Gleichung:

$$c = 5{\cdot}831 + 0{\cdot}003377\,\pi - 0{\cdot}000000175\,\pi^2,$$

in der π den Druck in Atmosphären darstellt.

Hieraus finden wir:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial \pi}\right)_{30\cdot00^\circ} = \mathbf{0{\cdot}003377}\ \frac{\text{Proz.}}{\text{Atm.}}\,.$$

---

1) Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1805 (1908).
2) Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 43 (1918).
3) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 1 (1909)
4) Zeitschr. f. physik. Chemie **104**, 323 (1923).

3. Die Bestimmung von $\left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_\pi$.

11. Die von Berkeley[1]) ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1.

Löslichkeit des Thallosulfats bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur in Grad	Mole Tl_2SO_4 in 100 Molen Lösung gef.	Gramm Tl_2SO_4 in 100 g Lösung gef.	Mole Tl_2SO_4 in 100 Molen Lösung ber.	Gramm Tl_2SO_4 in 100 g Lösung ber.	Ber.—gef. in Gramm/Proz.
0·15	0·09712	2·64^8	0·09787	2·66^8	+ 0·020
15·60	0·15416	4·14^1	0·15348	4·12^3	— 0·018
29·80	0·21862	5·77^6	0·21777	5·75^5	— 0·021
30·00	—	—	0·21878	5·78^8	— 0·038
44·95	0·29900	7·74^1	0·29898	7·74^1	± 0
60·40	0·39018	9·87^7	0·39251	9·93^0	+ 0·053
75·90	0·49221	12·15^7	0·49367	12·18^9	+ 0·032
90·05	0·58772	14·19^3	0·58884	14·21^7	+ 0·024
99·70	0·65511	15·57^6	0·65371	15·54^7	— 0·029

Unter Benutzung der bei 0·15°, 44·95° und 99·70° gefundenen Werte der Löslichkeit und Ausgleichung der Konstanten der erhaltenen Gleichung, zwecks Erzielung eines besseren Anschlusses an die beobachteten Werte, erhielten wir folgenden Ausdruck:

$$\lg_e c = 69{\cdot}4696 - 9{\cdot}5490 \lg T - \frac{4978{\cdot}47}{T}.$$

Die in den Kolumnen 4 und 5 verzeichneten Werte sind nach dieser Gleichung berechnet worden. Die Differenzen zwischen den beobachteten und den berechneten Werten übersteigen in einigen Fällen die Versuchsfehler um ein geringes. So liegt die für 30·00° berechnete Löslichkeit um 0·04 % niedriger als die experimentell festgestellte.

12. Aus unserer Gleichung finden wir:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_{30\cdot00^\circ} = +\,0{\cdot}004964\ \frac{\text{Mol}}{\text{Grad}}$$

oder

$$\left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_{30\cdot00^\circ} = +\,\mathbf{0{\cdot}1387}\ \frac{\text{Gramm}}{\text{Grad}}. \qquad \text{(A)}$$

[1]) Philosophical Transactions Royal Soc. London **203**, 211 (1904).

Wir werden in unseren weiteren Ausführungen diesen Wert von $\left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_{30 \cdot 00^\circ}$ benutzen, doch weisen darauf hin, dass sich bei einer Untersuchung, welche wir nach Abschluss der vorliegenden in Gemeinschaft mit Herrn J. C. van den Bosch ausführten, und über welche demnächst berichtet werden soll, folgendes ergab: Berechnet man aus sämtlichen Bestimmungen von Berkeley nach der Methode der kleinsten Quadrate eine Gleichung, welche die Löslichkeit (Gramm pro 100 g gesättigter Lösung) als Temperaturfunktion darstellt, so findet man:

$$\lg_{10} c = 21 \cdot 0479 - 6 \cdot 03295 \lg T - \frac{1613 \cdot 25}{T}. \qquad \text{(B)}$$

Berechnet man die Werte von c mittels dieser Gleichung, so sind die Abweichungen von den von Berkeley experimentell ermittelten weit grösser als bei den nach Gleichung (A) berechneten.

Benutzen wir die Berkeleyschen Werte nur zwischen 0·15° und 60·40°, so finden wir mittels der Methode der kleinsten Quadrate:

$$\lg_{10} c = 44 \cdot 5786 - 14 \cdot 0609 \lg T - \frac{2704 \cdot 00}{T}. \qquad \text{(C)}$$

Die Gleichung (C) liefert einen besseren Anschluss an die experimentell bestimmten Werte als Gleichung (A) in demselben Temperaturintervall.

Schliesslich lassen sich die von uns in Gemeinschaft mit van den Bosch bestimmten Löslichkeiten des Thallosulfats, die folgende Werte ergaben:

Temperatur	25·00°	27·50°	30·00°	32·50°	35·00°
c	5·230	5·524	5·834	6·141	6·454

mittels nachstehender Gleichung darstellen:

$$c = 5 \cdot 832 + 0 \cdot 1226\,(t - 30) + 0 \cdot 00038\,(t - 30)^2. \qquad \text{(D)}$$

Die mittels dieser verschiedenen Gleichungen berechneten Werte von $\left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_{30 \cdot 00^\circ}$ weichen sehr erheblich voneinander ab.

Man findet nämlich:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_{30 \cdot 00^\circ} \begin{cases} \text{nach (A)} = +0 \cdot 1387 \\ \text{nach (B)} = +0 \cdot 1160 \\ \text{nach (C)} = +0 \cdot 1242 \\ \text{nach (D)} = +0 \cdot 1226. \end{cases}$$

Nun lässt sich der für $\left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_{30 \cdot 00^\circ}$ gefundene Wert kontrollieren,

indem man denselben aus anderweitigen Messungen ableitet. Wir können dafür unsere Gleichung (5) benutzen:

$$Q_T = T\left(\frac{\partial E}{\partial c}\right)_T \frac{dc}{dT}.$$

Der Wert von Q_T wurde auf unabhängigem Wege nach Gleichung (4) bestimmt zu $-\mathbf{14{\cdot}75}\ \frac{\text{Grammkalorien}}{\text{Gramm}}$ (vgl. unten § 28), während wir für $\left(\frac{\partial E}{\partial c}\right)_T$ fanden: $-\mathbf{0{\cdot}00384}\ \frac{\text{Volt}}{\text{Proz.}}$ (vgl. unten § 18).

Setzten wir diese Werte in Gleichung (5) ein, so finden wir:

$$\left(\frac{dc}{dT}\right)_{30\cdot 00^\circ} = \frac{Q_T}{T\left(\frac{\partial E}{\partial c}\right)_{\pi\cdot T}} = \frac{-504{\cdot}06\cdot 14{\cdot}75}{-303{\cdot}09\cdot 0{\cdot}00384\cdot 2\cdot 96494\cdot 0{\cdot}2389} = +0{\cdot}1385$$

in bester Übereinstimmung mit dem aus dem Berkeleyschen Versuch (+0·1387) berechneten Wert. Die bedeutende Differenz, die zwischen den nach den verschiedenen Gleichungen berechneten Werten von $\left(\frac{dc}{dT}\right)_{30\cdot 00^\circ}$ auftritt, weist darauf hin, dass dem Werte, welchen wir schliesslich in unseren weiteren Ausführungen benutzen werden, eine nicht zu grosse Bedeutung beizulegen ist. Dennoch glauben wir zu dieser Wahl berechtigt zu sein auf Grund der Übereinstimmung, welche zwischen diesem Werte und dem auf völlig unabhängigem Wege aus Q_T bestimmten vorliegt.

4. Die Bestimmung von Δv.

a) Nach Gleichung (2).

13. Bei der Feststellung des Wertes von Δv nach Gleichung (2) handelte es sich $\left[\text{zur Bestimmung von } \left(\frac{\partial E}{\partial c}\right)_{\pi\cdot T}\right]$ um Messung der EK von Ketten, die nach dem Schema:

Tl-Amalgam 50 Gewichtsprozent	Lösung von Tl_2SO_4 Konzentration c	Hg_2SO_4—Hg

gebaut waren. Wir benutzten ein 50 gewichtsprozentiges Thalliumamalgam, da wir an den später zu beschreibenden α- und β-Ketten auch Messungen bei höheren Temperaturen (bis etwa 40°) auszuführen hatten und die Untersuchungen von Th. W. Richards und Farrington Daniels[1]) ergeben hatten, dass bei 40° das zweiphasige Amalgam

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 1732 (1919).

45·8% Thallium enthält. Da es bequem war, sämtliche Ketten aus demselben Amalgamvorrat zu füllen, benutzten wir auch hier dieses Amalgam, obwohl diese Ketten nur bei 30·00° zu untersuchen waren und nach den genannten Bestimmungen von Th. W. Richards und Farrington Daniels ein etwa 45%iges bei dieser Temperatur gleich gut hätte verwendet werden können.

14. Das Füllen der Ketten unter möglichst sorgfältigem Ausschluss des Luftsauerstoffs gestaltete sich folgenderweise:

Man erhitzt das Gefäss, welches das 50%ige Amalgam enthält, auf einem Sandbade auf etwa 80 bis 90°, so dass das Amalgam völlig flüssig ist. In die beiden Kapillaren des Gefässes in Fig. 1 steckt man Platindrähte, bis dieselben in die Schenkel *A* und *B* ragen. Sodann gibt man einige Kubikzentimeter reines Quecksilber in *A*. Man taucht eine kleine, etwas heisses Wasser enthaltende Pipette in das flüssige Amalgam und bringt einige Kubikzentimeter desselben schnell in den Schenkel *B* des Elementengefässes. Das mit dem Amalgam ausfliessende Wasser schützt es gegen Oxydation. Man füllt nun das ganze Elementengefäss mit Wasser an, taucht in *B* einen Platindraht und verbindet diesen mit dem positiven Pol der Lichtleitung (220 Volt), den im Amalgam steckenden mit dem negativen Pol derselben. In dieser Weise wird etwa vorhandenes Oxyd reduziert. Nach einigen Stunden lässt sich in dem Wasser über dem Amalgam Thallium nicht mehr nachweisen (Reaktion mit Kaliumjodid).

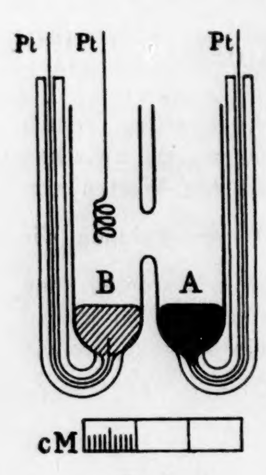


Fig. 1.

Man entfernt nun das Wasser aus dem Element und lässt nur eine äusserst geringe Menge desselben auf dem Amalgam zurück, so dass dieses bedeckt bleibt.

15. Das Einfüllen der betreffenden Lösung gestaltet sich wie folgt: Man gibt dieselbe (über die Art und Weise der Konzentrationsbestimmung derselben siehe weiter unten § 16) in einen kleinen Scheidetrichter, nachdem man während einiger Zeit reinsten Wasserstoff durch dieselbe geleitet hat[1]). Das Abflussrohr des Trichters, welches kapillar ausgezogen ist, bringt man in das Element und spült es fünf bis sechs

[1]) Zur Darstellung dieses Wasserstoffs benutzten wir den von Th. W. Richards beschriebenen Generator [Carnegie Inst. Publications 56, 19 (1906)].

Mal mit der Lösung aus, zwecks Entfernung des zurückgebliebenen Wassers. Die in dem Scheidetrichter zurückgebliebene Lösung wird zur Bestimmung der Konzentration derselben verwendet. Sodann bringt man in das Verbindungsrohr zwischen *A* und *B* einen kleinen Baumwollebausch und gibt durch einen in *A* gesteckten Trichter völlig trockenes Merkurosulfat, über welches in einem Röhrchen zuvor Wasserstoff geleitet ist, auf das Quecksilber; der Baumwollebausch hält das Merkurosulfat von dem Schenkel *B*, in welchem sich das Amalgam befindet, zurück. Die Lösung in beiden Schenkeln des Elementes wird mit reinstem Paraffinöl überschichtet, durch welches zuvor Wasserstoff geleitet wurde. Sodann verschliesst man das Element mit passenden Korkpfropfen.

16. Zur Feststellung von $\left(\frac{\partial E}{\partial c}\right)_{\pi \cdot T}$ kamen Ketten zur Verwendung (von jeder Art zwei), in denen die Konzentration der Lösung bzw. 2·283 (Gramm Tl_2SO_4 pro 100 g Lösung), 3·059, 4·104, 5·110, 5·826 (gesättigt bei 30·00°) betrug. Die Konzentration dieser Lösungen wurde folgenderweise ermittelt: Wir bestimmten das spezifische Volumen von Thallosulfatlösungen verschiedener Konzentration bei 30·00° auf dilatometrischem Wege nach einem bereits früher beschriebenen Verfahren[1]). Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Spezifisches Volumen bei 30·00° C. von Thallosulfatlösungen verschiedener Konzentration.

Konzentration in Gramm pro 100 g Lösung	Spez. Volumen der Lösung beob.	Spez. Volumen der Lösung ber.	Ber.—beob. $\times 10^5$
1·993	0·98602	0·98606	+4
2·946	0·97739	0·97733	−6
4·267	0·96524	0·96526	+2
4·956	0·95897	0·95897	0
5·574	0·95333	0·95334	+1
6·087	0·94869	0·94867	−2

Die zuletzt verzeichnete Lösung ist bei 30·00° übersättigt; die Bestimmung liess sich indes mühelos ausführen, da Kristallisation nicht eintrat.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 385 (1919), speziell §§ 69 ff.

Nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet sich für die Beziehung zwischen dem spezifischem Volumen der Lösungen (bei 30·00°) und deren Konzentration folgende Gleichung:

$$v_c = 1{\cdot}00435 - 0{\cdot}919364c + 0{\cdot}076946c^2.$$

Wie die dritte Kolumne der Tabelle zeigt, stellt diese Gleichung die Versuchsergebnisse vorzüglich dar. Die Konzentration der in den Ketten benutzten Lösungen liess sich nun mittels dieser Gleichung feststellen, indem man ihr spezifisches Volumen bei 30·00° im Pyknometer[1]) bestimmte.

Für die bei 30·00° gesättigte Lösung fanden wir als spezifisches Volumen den Wert 0·95105 bzw. 0·95104. Die Gleichung liefert für c den Wert 5·826 bzw. 5·827. Diesen Wert haben wir als die Löslichkeit des Thallosulfats angenommen. Derselbe liegt etwas höher als der aus Berkeleys Messungen berechnete (vgl. Tabelle 1), fällt jedoch zusammen mit eigenen direkten Löslichkeitsbestimmungen bei 30·00°, welche den Wert 5·83 ergaben.

17. Die EK der Ketten bei 30·00° wurden nach dem Poggendorffschen Kompensationsverfahren bestimmt. Über die benutzten Widerstände, Normalelemente, Thermometrie, Thermostaten usw. vergleiche man unsere früheren Mitteilungen[2]).

18. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3.

Konzentration in Gramm pro 100 g Lösung	EK in Volt				
	Kette I	Kette II	Mittel gef.	Mittel ber.	Ber.—gef. in Volt
2·283	1·08234	1·08236	1·08235	1·08204	— 0·00031
3·059	1·07475	1·07484	1·07479	1·07515	+ 0·00040
4·104	1·06760	1·06738	1·06749	1·06748	— 0·00001
5·110	1·06181	1·06177	1·06179	1·06168	— 0·00011
5·826	1·05855	1·05846	1·05850	1·05853	+ 0·00003

Mittels der Methode der kleinsten Quadrate findet man:

$$E_c = 1{\cdot}10771 - 0{\cdot}01305c + 0{\cdot}0007907c^2.$$

Also:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial c}\right)_{5\cdot826} = -\,0{\cdot}00384\,\frac{\text{Volt}}{\text{Proz.}}\,.$$

[1]) Eykman, Rec. Trav. Chim. d. Pays-Pas **13**, 13 (1894); Holleman, Rec. Trav. Chim. d. Pays-Pas et de la Belgique **19**, 79 (1900).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 1 (1909), speziell §§ 14ff.; **93**, 43 (1918), speziell §§ 12ff.

19. Da für $\left(\frac{\partial c}{\partial \pi}\right)_{30 \cdot 00^\circ}$ der Wert 0·003377 gefunden wurde (vgl. § 10), ist:

$$\Delta v = - \frac{0 \cdot 00384 \cdot 0 \cdot 003377 \cdot 2 \cdot 96494}{0 \cdot 1013 \cdot 504 \cdot 06} = - \mathbf{0 \cdot 0490} \frac{\text{ccm}}{\text{g}} \,.$$

b) Nach Gleichung (3).

20. Es gilt nunmehr die Druckkoeffizienten der α- und β-Ketten zu bestimmen.

Die Herstellung dieser Ketten wurde in derselben Weise vorgenommen wie für die Ketten, welche zur Bestimmung von $\left(\frac{\partial E}{\partial c}\right)_{\pi \cdot T}$ verwendet wurden, beschrieben ist (vgl. § 13ff.). Hierbei ist noch zu bemerken, dass die bei 30·00° gesättigte Lösung des Thallosulfats der β-Ketten (ohne Bodenkörper) durch Schütteln von Salz und Wasser im Thermostaten bei dieser Temperatur hergestellt wurden und dann in die Elemente durch Luftdruck gepresst wurden, während die Gefässe sich im Thermostaten befanden.

21. Es gelangten stets mehrere Ketten derselben Art zur Untersuchung. Die EK der α-Ketten blieb während langer Zeit (über einen Monat) konstant, die der β-Ketten zeigte Neigung zu einer geringen Abnahme mit der Zeit. Die Messungen wurden dementsprechend am Tage nach der Herstellung angefangen und innerhalb vier oder fünf Tagen beendet. Die später zu beschreibenden Versuche zur Bestimmung von

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_\alpha \text{ und } \left(\frac{dE}{dT}\right)_\beta$$

wurden nach den Druckversuchen ausgeführt.

22. Die Versuchstechnik der Druckversuche ist früher [1]) ausführlich beschrieben worden.

Es gelangten stets zwei Ketten desselben Typus gleichzeitig in der Kompressionsbombe zur Untersuchung.

Zunächst wurde die EK in der Bombe bei 1 Atm. Druck gemessen;
sodann bei 1500, 1200, 800 und 500 Atm. Schliesslich wieder bei 1 Atm. Das Gleichgewicht stellte sich nach 1 bis 2 Stunden ein.

23. Die Tabellen 4 und 5 enthalten die Versuchsergebnisse.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, **1** (1909), §§ 21ff.; **84**, 32 (1913); **93**, 385 (1919), §§ 47ff. und 51ff.

Tabelle 4.

Temperatur 30·00° C. EK der α-Ketten in Volt.

Druck in Atm.	Kette I	Kette II
1 (12 Uhr — Min.)	1·05888	1·05886
1 (2 „ 30 „)	1·05891	—
1500 (3 „ 30 „)	1·05891	1·05887 (12 Uhr — Min.)
1500 (3 „ 45 „)	1·05891	1·05887 (2 „ — „)
1500 (4 „ — „)	1·05893	1·05889 (3 „ — „)
1500 (4 „ 30 „)	1·05893	1·05885 (4 „ 30 „)
1500 (4 „ 45 „)	1·05891	1·05885 (10 „ 30 „)
1200 (5 „ 30 „)	1·05891	
1200 (5 „ 45 „)	1·05893	
1200 (6 „ — „)	1·05894	
1200 (6 „ 15 „)	1·05893	
800 (8 „ 05 „)	1·05895	
800 (8 „ 20 „)	1·05893	
800 (8 „ 35 „)	1·05893	
800 (8 „ 50 „)	1·05893	
500 (9 „ 30 „)	1·05900	
500 (9 „ 45 „)	1·05899	
500 (10 „ — „)	1·05897	
500 (10 „ 30 „)	1·05895	
500 (10 „ 45 „)	1·05893	

Am nächsten Tage (10 Uhr morgens) war die EK der Kette I bei 1 Atm. Druck 1·05890.

Auf Grund dieser Messungen setzen wir

$$\left[\left(\frac{\partial E}{\partial \pi}\right)_{T.\,c}\right]_{\alpha} = \mathbf{0}.$$

Tabelle 5.

Temperatur 30·00° C. EK der β-Ketten in Volt.

Druck in Atm.	Kette I	Kette II	Mittel gef.	Mittel ber.	Ber.—gef. in Volt
1	1·05858	1·05854	1·05856	1·05856	± 0
500	1·06469	1·06458	1·06464	1·06463	— 0·00001
800	1·06792	1·06775	1·06783	1·06783	± 0
1200	1·07160	1·07155	1·07158	1·07163	+ 0·00005
1500	1·07420	1·07402	1·07411	1·07409	— 0·00002

Nach der Methode der kleinsten Quadrate findet man:

$$E_{\beta} = \mathbf{1{\cdot}05856 + 0{\cdot}00001301}\,\pi - \mathbf{0{\cdot}000000001773}\,\pi^2.$$

Somit:

$$\left[\left(\frac{\partial E}{\partial \pi}\right)\right]_{\beta} = + \mathbf{0{\cdot}00001301}\ \frac{\text{Volt}}{\text{Atm.}}\,.$$

24. Der in dieser Weise gefundene Wert von $\left[\left(\frac{\partial E}{\partial \pi}\right)\right]_\beta$ lässt sich nun folgenderweise auf seine Richtigkeit prüfen: Man bestimmt experimentell bei 30·00° den Druckkoeffizienten der EK von Ketten mit Lösungen verschiedener Konzentration, d. h. also z. B. von den Ketten, die wir früher (§ 18) zur Bestimmung von $\left(\frac{\partial E}{\partial c}\right)_{\pi \cdot T}$ benutzt haben.

Stellt man die Druckkoeffizienten der EK dieser Ketten als Funktion der Konzentration dar, so lässt sich mittels der so erhaltenen Gleichung der Druckkoeffizient der EK der Kette, welche eine bei 30·00° gesättigte Lösung enthält, das ist also der Druckkoeffizient der EK unserer β-Kette berechnen. Dieser Wert ist dann mit dem oben direkt experimentell gefundenen Wert des Druckkoeffizienten der EK dieser β-Kette zu vergleichen.

25. Die Tabellen 6, 7, 8 und 9 enthalten die Resultate der betreffenden Messungen.

Tabelle 6.

Temperatur 30·00° C. EK in Volt. Konzentration der Lösung 2·283 %.

Druck in Atm.	Kette I	Kette II	Mittel gef.	Mittel ber.	Ber.—gef. in Volt
1	1·08234	1·08221	1·08227	1·08236	+ 0·00009
500	1·08896	1·08889	1·08892	1·08889	— 0·00003
800	1·09223	1·09219	1·09221	1·09227	+ 0·00006
1200	1·09606	1·09603	1·09604	1·09625	+ 0·00021
1500	1·09863	1·09853	1·09861	1·09859	— 0·00002

Mittels der Methode der kleinsten Quadrate findet man:

$$E = 1{\cdot}08235 + 0{\cdot}00001420\,\pi - 0{\cdot}0000000022528\,\pi^2.$$

Somit

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \pi}\right)_{2\cdot283} = \mathbf{0{\cdot}00001420}\,\frac{\text{Volt}}{\text{Atm.}}.$$

Tabelle 7.

Temperatur 30·00° C. EK in Volt. Konzentration der Lösung 3·059 %.

Druck in Atm.	Kette I	Kette II	Mittel gef.	Mittel ber.	Ber.—gef. in Volt
1	1·07477	1·07477	1·07477	1·07478	+ 0·00001
500	1·08122	1·08134	1·08128	1·08125	— 0·00003
800	1·08455	1·08467	1·08461	1·08463	+ 0·00002
1200	1·08846	1·08852	1·08849	1·08853	+ 0·00004
1500	1·09103	1·09107	1·09105	1·09102	— 0·00003

$$E = 1{\cdot}07447 + 0{\cdot}00001402\,\pi - 0{\cdot}00000000212\,\pi^2.$$

Somit

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \pi}\right)_{3\cdot059} = \mathbf{0\cdot00001402}\ \frac{\text{Volt}}{\text{Atm.}}\,.$$

Tabelle 8.

Temperatur 30·00° C. EK in Volt. Konzentration der Lösung 4·104 %.

Druck in Atm.	Kette I	Kette II	Mittel gef.	Mittel ber.	Ber.—gef. in Volt
1	1·06755	1·06738	1·06746	1·06751	+ 0·00005
500	1·07416	1·07390	1·07403	1·07391	— 0·00008
800	1·07728	1·07704	1·07716	1·07728	+ 0·00012
1200	1·08123	1·08103	1·08113	1·08121	+ 0·00008
1500	1·08391	1·08364	1·08377	1·08374	— 0·00003

$$E = 1\cdot06750 + 0\cdot000013827\,\pi - 0\cdot00000000200\,\pi^2.$$

Somit

$$\left[\left(\frac{\partial E}{\partial \pi}\right)\right]_{4\cdot104} = \mathbf{0\cdot00001383}\ \frac{\text{Volt}}{\text{Atm.}}\,.$$

Tabelle 9.

Temperatur 30·00° C. EK in Volt. Konzentration der Lösung 5·110 %.

Druck in Atm.	Kette I	Kette II	Mittel gef.	Mittel ber.	Ber.—gef. in Volt
1	1·06178	1·06178	1·06178	1·06181	— 0·00003
500	1·06815	1·06812	1·06813	1·06806	— 0·00007
800	1·07131	1·07131	1·07131	1·07136	+ 0·00005
1200	1·07512	1·07515	1·07513	1·07523	+ 0·00010
1500	1·07774	1·07781	1·07778	1·07773	— 0·00005

$$E = 1\cdot06180 + 0\cdot000013462\,\pi - 0\cdot000000001893\,\pi^2.$$

Somit

$$\left[\left(\frac{\partial E}{\partial \pi}\right)\right]_{5\cdot110} = \mathbf{0\cdot00001346}\ \frac{\text{Volt}}{\text{Atm.}}\,.$$

26. Zusammenfassend (vgl. Tabelle 10) finden wir für die Druckkoeffizienten der EK von Ketten mit Lösungen verschiedener Konzentration:

Tabelle 10.

Temperatur 30·00 C.

Konzentration in Gramm pro 100 g Lösung	Druckkoeffizient der EK · 10^7 gef.	Druckkoeffizient der EK · 10^7 ber.	Ber.—gef. in %
2·283	142^{0}	142^{4}	+ 0·3
3·059	140^{2}	140^{1}	± 0·0
4·104	138^{3}	137^{0}	— 1
5·110	134^{6}	134^{0}	— 0·5
5·826	130^{1}	131^{8}	+ 1·4

Folgende Gleichung, mittels der Methode der kleinsten Quadrate berechnet, stellt $\left(\frac{\partial E}{\partial \pi}\right)$ als Funktion der Konzentration der Lösungen dar:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \pi}\right)_{T \cdot c} = 0{\cdot}1492 - 0{\cdot}0607\, c.$$

Die in Spalte 3 der Tabelle 10 verzeichneten Werte sind mittels dieser Gleichung berechnet. Da es sich hier um einen Differentialquotienten handelt, ist die Übereinstimmung als eine sehr befriedigende zu betrachten.

27. Berechnen wir nunmehr nach unserer Gleichung (3) (S. 157) den Wert von Δv, so finden wir:

$$\Delta v = \frac{-0{\cdot}00001301 \cdot 2 \cdot 96494}{0{\cdot}1013 \cdot 504{\cdot}06} = -\mathbf{0{\cdot}0492}\ \frac{\mathrm{ccm}}{\mathrm{g}}$$

in guter Übereinstimmung mit dem nach Gleichung (2) (S. 156) gefundenen.

5. Die Bestimmung von Q.

a) Nach Gleichung (4).

28. Wir bestimmten die EK der α- und β-Ketten zunächst bei 30·00°, sodann bei verschiedenen anderen Temperaturen und überzeugten uns davon, dass dieselben nach einem solchen Zyklus bei 30·00° wieder die nämliche EK wie zu Anfang aufwiesen. Die Tabellen 11 und 12 enthalten die Resultate der Messungen.

Tabelle 11.
EK von α-Ketten in Volt.

Temperatur	Kette I	Kette II	Kette III	Kette IV	Kette V	Mittel gef.	Mittel ber.	Ber.—gef. in Volt
27·50	—	1·05832	1·05826	1·05819	1·05817	1·05823	1·05811	— 0·00012
30·00	1·05886	1·05896	1·05884	1·05891	1·05887	1·05889	1·05891	+ 0·00002
32·50	1·05972	—	—	—	—	1·05972	1·05971	— 0·00001
35·00	1·06051	1·06055	1·06045	1·06049	1·06047	1·06049	1·06051	+ 0·00002
37·50	1·06128	1·06140	1·06129	1·06131	1·06128	1·06131	1·06131	± 0
40·00	1·06206	1·06214	1·06206	1·06207	1·06207	1·06208	1·06211	+ 0·00003

Nachstehende Gleichung stellt die Versuchsergebnisse dar:

$$E_{\alpha}^{t^\circ} = 1{\cdot}05891 + 0{\cdot}000320\,(t - 30).$$

Somit

$$\left[\left(\frac{dE}{dT}\right)\right]_{\alpha}^{30\cdot00^\circ} = +\,\mathbf{0{\cdot}000320}\,\frac{\text{Volt}}{\text{Grad}}\,.$$

Tabelle 12.
EK von β-Ketten in Volt.

Temperatur	Kette I	Kette II	Mittel gef.	Mittel ber.	Ber.—gef. in Volt
30·00	1·05855	1·05843	1·05849	1·05849	± 0
32·50	1·06068	1·06055	1·06061	1·06060	— 0·00001
35·00	1·06273	1·06257	1·06265	1·06265	± 0
37·50	1·06473	1·06456	1·06465	1·06466	+ 0·00001
40·00	1·06672	1·06650	1·06661	1·06661	± 0

$$E_{\beta}^{t^\circ} = 1{\cdot}05849 + 0{\cdot}0008524\,(t - 30) - 0{\cdot}000004114\,(t - 30)^2.$$

Somit

$$\left[\left(\frac{dE}{dT}\right)\right]_{\beta}^{30\cdot00^\circ} = +\,\mathbf{0{\cdot}000852}\,\frac{\text{Volt}}{\text{Grad}}\,.$$

Setzen wir diese Werte in Gleichung (4) ein, so finden wir:

$$(Q)_{30\cdot00^\circ} = \frac{303{\cdot}09\,(0{\cdot}000320 - 0{\cdot}000852)\,2 \cdot 96494 \cdot 0{\cdot}2389}{504{\cdot}06}$$

$$= -\,\mathbf{14{\cdot}75}\,\frac{\text{Grammkalorien}}{\text{g}}\,.$$

b) Nach Gleichung (5).

29. Benutzen wir die oben (§ 12 und 18) für

$$\left(\frac{\partial E}{\partial c}\right)_T \text{ und } \left(\frac{dc}{dT}\right)$$

gefundenen Werte, so ergibt sich nach Gleichung (5):

$$(Q)_{30\cdot00^\circ} = \frac{-303\cdot09 \cdot 0\cdot00384 \cdot 0\cdot1387 \cdot 2\cdot96494 \cdot 0\cdot2389}{504\cdot06}$$

$$= -\mathbf{14\cdot76}\ \frac{\text{Grammkalorien}}{\text{g}}\,.$$

Prüfung des Braunschen Gesetzes.

30. Wir wollen nunmehr die gefundenen numerischen Werte in die Braunsche Gleichung einsetzen. Da die gemessenen Grössen in denselben Einheiten ausgedrückt sind, enthält die Gleichung noch einen Reduktionsfaktor E. Es ist also:

$$Q = -ET\frac{\varDelta v\left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_\pi}{\left(\frac{\partial c}{\partial \pi}\right)_T}\,.$$

Da nur das Verhältnis von

$$\left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_\pi \text{ und } \left(\frac{\partial c}{\partial \pi}\right)_T$$

hier auftritt, ist die zu wählende Konzentrationseinheit unwesentlich, falls wir in beiden Differentialquotienten die nämliche Konzentrationseinheit wählen.

Da $\varDelta v$ in ccm ausgedrückt ist, der Druck in Atmosphären und Q in Joulen, wird $E = 0\cdot1013$, da 1 ccm-Atm. $= 13\cdot596 \cdot 76 \cdot 980\cdot6$ Erg $= 0\cdot1013$ Joule. Wollen wir Q in Grammkalorien ausdrücken, so sind beide Glieder obiger Gleichung mit 0·2389 zu multiplizieren.

Es wurden von uns bestimmt bei 1 Atm. Druck

$$\left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_\pi = +\mathbf{0\cdot1387}\ \frac{\text{g}}{\text{Grad}} \text{ (S. 159)},$$

$$\left(\frac{\partial c}{\partial \pi}\right)_T = +\mathbf{0\cdot003377}\ \frac{\text{g}}{\text{Atm.}} \text{ (S. 158)},$$

$$\varDelta v = -\mathbf{0\cdot0492}\ \frac{\text{ccm}}{\text{g}} \text{ (S. 169)}.$$

Führen wir diese Werte in die Braunsche Gleichung ein, so finden wir:

$$Q = -0{\cdot}1013 \cdot 303{\cdot}09 \frac{-0{\cdot}0492 \cdot 0{\cdot}1387}{0{\cdot}003377} \cdot 0{\cdot}2389$$

$$= +\mathbf{14{\cdot}82} \; \frac{\text{Grammkalorien}}{\text{g}} \; ^{1)},$$

während der Versuch

$$Q = +\mathbf{14{\cdot}75} \; \frac{\text{Grammkalorien}}{\text{g}}$$

ergab.

Zusammenfassung.

Bei der experimentellen quantitativen Prüfung des Braunschen Gesetzes für Elektrolyte ergab sich, dass diese Beziehung den Tatbestand innerhalb der Versuchsfehler beschreibt. Um diese Prüfung ausführen zu können, wurden von uns bestimmt:

Der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit des Thallosulfats (auf direktem Wege).

Der Druckkoeffizient der Löslichkeit (auf direktem Wege).

Die fiktive Volumänderung (auf elektrischem Wege).

Die fiktive Lösungswärme (auf elektrischem Wege).

Auch in diesem Falle fanden wir wiederum, dass die bisher herrschende Auffassung, dass der Einfluss äusseren, gleichförmigen Druckes auf das Lösungsgleichgewicht ein sehr geringer ist, dem Tatbestande nicht entspricht.

---

[1]) Das Vorzeichen von Q ist positiv, weil Q hier thermodynamisch aufgefasst wurde.

Utrecht, van't Hoff-Laboratorium.
März 1921—1923.

Bücherschau.

Die Relativitätstheorie Einsteins von Max Born. Naturwissenschaftliche Monographien und Lehrbücher, herausgegeben von der Schriftleitung der „Naturwissenschaften", III. Band. XI + 263 Seiten mit 135 Figuren im Text. Dritte Auflage. Julius Springer, Berlin 1922.

Die besonderen Vorzüge dieses Buches sind bereits in der Besprechung der ersten Auflage gewürdigt worden. Die vorliegende dritte Auflage unterscheidet sich von der vorhergehenden, abgesehen von kleineren Verbesserungen, nur dadurch, dass das Kapitel über die Einsteinsche Dynamik auf Grund einer von Lewis und Tolman stammenden Ableitung der relativistischen Massenformel umgearbeitet wurde. Da diese an den Begriff des Impulses anknüpft, auf den auch die vom Verf. hier gegebene Darstellung der Mechanik schon aufgebaut war, wird das Verständnis durch diese Änderung entschieden erleichtert.

Halban.

Lehrbuch der Chemie von Max Trautz. Erster Band: Stoffe. XXVIII + 534 Seiten. Vereinigung wissenschaftlicher Verleger, Berlin und Leipzig 1922.

Der Verfasser hat, wie er in der Vorrede mitteilt, ein dreibändiges Lehrbuch der Chemie in der Urschrift fertiggestellt, das in den nächsten Monaten erscheinen wird, und von dem hier der erste Band vorliegt. „Dies Buch versucht, in drei handlichen Bänden die ganze Chemie zu bringen, nicht etwa vorwiegend bloss die allgemeine, wie man nach Art der Einteilung vielleicht erwarten könnte. Es entstand aus dem Wunsch, dem Chemiestudierenden einen Ratgeber zur Seite zu stellen, der ihm das wirklich unentbehrliche der eigenen Wissenschaft und die Brücken zum Notwendigsten in den Nachbargebieten (Physik, Mathematik) weist, ohne irgend erhebliche Vorbildung zu verlangen."

Der vorliegende erste Band bringt folgende Kapitel: I. Stöchiometrie. A. Die Menge des Stoffes; B. Die Homogenität des Stoffes und sein Volumen; C. Die Arten des Stoffes und die Mannigfaltigkeit seiner Verbindungen. — II. Elektrochemie, 1. Teil. Die Verbindung der Stoffe mit Elektrizität. A. Grundlagen der Elektrizitätslehre; B. Grundlagen der Elektrochemie; C. Analytische und darstellende Elektrochemie (hierin die übliche analytische Chemie, soweit sie wässerige Lösungen verwendet, und die präparative Elektrochemie als Technische Chemie I); D. Chemische Erzeugung der Elektrizität (dies im Wesentlichen ein Hinweis auf Späteres). — III. Thermochemie. Die Verbindung der Stoffe mit Energie. A. Grundlagen der Wärmelehre. B. Grundlagen der Thermochemie (hierbei Elektrochemie 2. Teil, Beziehung der Wärmetönung zu elektrischen Erscheinungen, N. B. etwa nicht zu elektromotorischen Kräften). C. Die Welt der hohen Temperaturen [Pyrochemie (hierin Technische Chemie II)].

Der zweite Band soll bringen: Zustandsgleichungen, Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Eigenschaften, sowie die ganze Gleichgewichtslehre (Chemische

Thermodynamik mit Einführung in die mathematischen Hilfsmittel). Anorganische Kolloidchemie, Edelgase, seltene Erden, Metallographie, Silikatchemie, Elektromotorische Kräfte finden in ihm Platz, die analytische Chemie ist mit der Gasanalyse, der Analyse mit Membranfiltern und der Spektralanalyse darin vertreten.

Der dritte Band bringt die Raumgitterfragen, die Lehre von der Geschwindigkeit molekularer Vorgänge, elektrochemische Gasreaktionen, Explosionen, Photochemie, Radiochemie. Hier sind die Mischkristalle, die ganze organische Chemie, in besonderen Kapiteln ihre Kolloide, Katalysen und elektrochemischen Methoden, Immunochemie, Spreng-, Riech- und Farbstoffe behandelt. Mikroanalyse und Analyse auf organische Atomgruppen vertreten die Analytische Chemie in diesem Band.

Man sieht, die Anordnung weicht völlig vom Gebräuchlichen ab. Der Verfasser hält dies für veraltet und ungeeignet zu einem lebendigen Unterricht und empfiehlt, auch für einen neuen praktischen Unterrichtslehrgang der gesamten Chemie eine ähnliche Einleitung zugrunde zu legen.

Das ist Einiges von dem, was die Vorrede bringt. Fügen wir noch hinzu, dass das Buch nicht so sehr Lehrbuch sein will, wie die stilistisch vollendeten Bücher von K. A. Hoffmann, von Nernst, von Bernthsen, sondern „ein konzentriertes, aufs äusserste gekürztes Lehr- und Lernbuch, das darstellt, was sich anderswo nicht in Auswahl und nicht im Zusammenhang findet, Brücke sein will zwischen heute getrennten Gebieten und Arbeitsrichtungen, vereinigen nicht trennen“, so ist damit wohl der Arbeitsplan des Verfassers genügend bezeichnet.

Wie weit ist nun dieser Arbeitsplan durchgeführt? Zunächst: was das Brechen mit dem Altgewohnten anlangt, äusserst gründlich. Wir kennen den Verfasser aus seinen experimentellen und theoretischen Arbeiten als durchaus originellen Forscher, und so überrascht es nicht, dass auch dies Lehrbuch das ganze Material in völlig origineller Weise bringt. Das hat sicherlich den Vorzug, dass dadurch „die zunehmende Monotonie der anorganischen Systematik“, „die wachsende Abstraktheit der Allgemeinen Chemie“ vermieden wird, welche der Verfasser als Fehler der heutigen Lehrmethode empfindet. Monoton und schematisch ist das Buch ganz und gar nicht, es wechseln dauernd Kapitel, ja einzelne Abschnitte aus der allgemeinen, physikalischen Chemie, ja der reinen Physik, mit solchen analytischen oder präparativen Inhalts und mit solchen beschreibender Art, wie wir sie aus den Lehrbüchern der anorganischen Chemie und der chemischen Technologie gewohnt sind. Dabei ist das Ganze äusserst flüssig geschrieben, und wenn dem kritischen Leser auch tausend Dinge auffallen, die ihm nicht gefallen und die er anders gewünscht hätte, ja wenn sich auch hier und da einzelne Angaben finden, die objektiv falsch sind, so ist das bei der systematisch durchgeführten flotten Niederschrift des Werkes unvermeidlich — und, soweit wirkliche Irrtümer in Frage kommen, bei späteren Auflagen leicht zu ändern — und es verhindert in keiner Weise, dass der erfahrene Leser eine ausserordentlich reiche Anregung dem Buche entnimmt, selbst dort, wo er mindestens über die Form des Gebotenen anderer Ansicht ist als der Verfasser.

Aber das Buch soll ein Lehr- und Lernbuch sein, in dem der Student alles findet, was er von Chemie und von den Nachbargebieten wissen muss. Und dazu ist es zweifellos ungeeignet. Zunächst ist der Wunsch, den Inhalt aufs Äusserste zu konzentrieren und dessen vielfach äusserst konsequente Durchführung etwas, was diesem Zweck widerspricht: es finden sich häufig, besonders zur Darlegung mehr nebenher zu erwähnender Dinge, so knappe Sätze, dass sie dem nicht erfahrenen Leser unverständlich bleiben müssen. Aber das ist ein mässiger und in der Natur der Sache liegender so

gut wie unvermeidbarer Fehler. Schwerer wiegt der folgende: Der Verfasser geht davon aus, dass unser heutiges Unterrichtsverfahren, dass die Scheidung der Lehrbücher in solche der anorganischen, analytischen, physikalischen, organischen, technischen Chemie, ja daneben solche der Experimentalphysik, der Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften, der Kristallographie usw. schlecht ist, dass sie zur Verknöcherung führt. Er mischt daher alle die Einzelgebiete mit ungeheurer Gründlichkeit durcheinander. Das zwingt den Leser dauernd, sich umzustellen, das reisst Dinge auseinander, die viel leichter verständlich gemeinsam behandelt würden, das führt zu unzähligen Wiederholungen, die an sich nicht weiter schaden würden — der Verfasser betont, dass er sich nicht bemüht hat, sie immer zu vermeiden —, die aber bewirken, dass der an mehreren Stellen erwähnte Gegenstand an keiner gründlich abgehandelt wird. Als Beispiel für den letztgenannten Übelstand seien die Metalle Kalium und Natrium erwähnt; es fiel dem Referenten auf, dass bei der Beschreibung ihrer elektrochemischen Darstellung (S. 338—340) auch einiges von ihren Eigenschaften mitgeteilt wird, auch von ihrer hüttenmännischen Gewinnung. Er war überrascht, dass diese Dinge nicht schon früher vorgekommen sein sollten: in der Tat war nur einmal zur Definierung des Begriffes einer Lösung (von Zucker in Wasser) gegenüber einer mit Reaktion verbundenen Auflösung ($Na + H_2O$) dieser letzte Vorgang erwähnt (S. 42) und bei einer kurzen Aufzählung der Metalle auch die Alkalimetalle genannt (S. 83). Natürlich stehen sie noch, mit einigen Stichworten charakterisiert, in einer Tafel des periodischen Systems, aber weder diese noch die elektrochemische Darstellung finden sich im Register erwähnt, ein Anfänger, der sich über die Metalle orientieren will, würde also sehr grosse Schwierigkeiten haben.

Als Beispiel für die durch die Systematik des Verfassers bedingte notwendige Umstellung des Denkens diene folgendes: S. 467—468 finden wir im Abschnitt „Pyrochemie binärer Verbindungen, 2. Oxyde": „Hier sind vor allem die Verbrennungsgase zu nennen: Kohlenoxyd CO, Kohlendioxyd CO_2, Heiz- und Leuchtgase (H_2, CH_4 usf.), Schwefeldioxyd u. a., deren Darstellung schon besprochen ward, und die die Technik vor allem auf pyrochemischem Wege gewinnt. Beachtenswert als pyrogene Produkte sind Ozon O_3, die Oxyde NO und NO_2 des Stickstoffes, Wasserstoffsuperoxyd H_2O_2. Die drei ersten entstehen aus den Elementen unter Wärmeverbrauch, das H_2O_2 aus H_2O und O_2 unter Wärmeverbrauch, aus den Elementen jedoch unter Wärmeerzeugung und zwar als erstes Produkt der Verbrennung. Das wichtigste pyrochemisch gewonnene Oxyd ist der gebrannte Kalk . . .", über den dann unter Beibringung ausführlicher Zeichnungen eines Ringofens mehr berichtet wird, und mit dem dann das Kapitel „Pyrochemie, Oxyde" schliesst.

Wie soll sich nun ein mit den Dingen nicht ausgiebig vertrauter Leser in diesem Nebeneinander von pyrogenonen O_3, NO und NO_2, H_2O_2 und CaO zurechtfinden?

Und als Beispiel des Auseinanderreissens zusammengehörender Dinge: der Bericht über elektromotorische Kräfte soll im zweiten Band erscheinen; aber schon im ersten Band findet sich die Thomsen sche Regel, findet sich, in einer Skizze und sechs halben Zeilen für den Unkundigen gänzlich unverständlich angedeutet, die Konzentrationskette, es findet sich die Darlegung des Reststromes, der Überspannung und anderer Dinge. Gewiss, man kann sie auch für sich darstellen, aber wesentlich einfacher und übersichtlicher doch im Zusammenhang mit den elektromotorischen Kräften.

Dies als Beispiele für die Bedenken des Referenten gegen die Grundsätze des Trautz schen Buches. Auf Einzelheiten einzugehen verbietet der Raum; nur eine sei erwähnt. Lenard hat vorgeschlagen, die Einheit der Stromstärke Weber zu nennen

statt Ampere. Wir würden sicher alle begrüssen, wenn unseres Landsmannes Verdienste um die Elektrizitätslehre durch etwas derartiges anerkannt würden. Aber der Name der Einheit der Stromstärke ist nun einmal das Ampere. Herr Trautz setzt dafür konsequent „Weber (Ampere)“ und gelegentlich verschwindet die Klammer, z. B. im „Webermeter“. Das hat doch gar keinen Sinn, und zumal nicht in einem Lehrbuch für Studierende, die durch derartiges doch nur irregeführt werden. So sehr man mit dem im Buche mehrfach ausgesprochenen frischen patriotischen Sinn des Verfassers einverstanden sein muss, solch kritikloser Nationalismus wirkt höchstens diskreditierend. —

Die Besprechung ist ungewöhnlich lang geworden: es ist ein durchaus ungewöhnliches Buch, dem sie gewidmet ist, durchaus originell in seiner Anlage, mit grösster Zielbewusstheit, mit reichen Kenntnissen und einer ausserordentlichen Arbeitskraft geschrieben, zweifellos höchst anregend für den erfahrenen Fachgenossen, der das Gebiet in seinen Hauptteilen beherrscht, aber ebenso zweifellos verwirrend für den jungen Studierenden, der sich die Kenntnisse des Gebietes auf dem vom Verfasser benutzten Wege aneignen will. *Bodenstein.*

Feuerfeste und hochfeuerfeste Stoffe von Prof. Dr. Robert Schwarz. Zweite vermehrte Auflage. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1922.

In einem der bekannten Hefte der Sammlung Vieweg gibt der Verfasser auf 52 Seiten eine knappe Darstellung über den Begriff der Feuerfestigkeit, über Zusammenhänge zwischen Konstitution und Eigenschaften der in Frage kommenden Stoffe, über feuerfeste Silikate, über feuerfeste Oxyde, über Graphit, Karbide, Nitride. Das anspruchslose Büchlein kann natürlich ausführliche Werke nicht ersetzen, ist aber zweifellos zur Gewinnung eines Überblickes über das Gebiet und zu gelegentlicher Orientierung über Einzelfragen wohl geeignet. *Bodenstein.*

Geschichte der Chemie von Prof. Dr. H. Bauer. Zwei Bände, 100 und 144 Seiten. Sammlung Göschen 1921.

Es ist dem Verfasser gelungen, auf dem beschränkten Raume von zwei Bändchen der Sammlung Göschen ein recht anschauliches Bild der Geschichte der Chemie in gut lesbarer Darstellung zu entwerfen, wobei der erste Band die Entwicklung vom Altertum bis zur Zeit Lavoisiers, der zweite die Geschichte der modernen Chemie von Lavoisier bis zur Gegenwart behandelt. Man würde das Werkchen noch uneingeschränkter zur ersten Orientierung empfehlen können, wenn nicht die Kapitel, die Problemen der allgemeinen und physikalischen Chemie gewidmet sind, abgesehen von ihrer Kürze, die vielfach zu einem blossen Aufzählen führt, auch eine Reihe von Ungenauigkeiten enthielten. Irreführende Behauptungen, wie z. B. die, dass die Emanation sich in Helium umwandele, müssten bei einer Neubearbeitung ausgemerzt werden. *H. Braune.*

Druckfehler-Berichtigung

zum Beitrag: „Über die Dissoziation starker Elektrolyte in sehr verdünnten Lösungen“ von Philipp Groß und Otto Redlich (Band **104**, S. 315—322).

Seite 320, Fussnote 6 soll heissen:

„Da die Zulässigkeit der Annahme (3) bei **nicht** sehr hohen Verdünnungen . . .“

statt: „Da die Zulässigkeit der Annahme (3) bei sehr hohen Verdünnungen . . .“